



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

**"CATALISIS HOMOGENEA: OBTENCION DEL
ANHIDRIDO FTALICO POR OXIDACION DE O-XILENO.
INTRODUCCION A UNA PLANTA PILOTO"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

**REYNA LUIS / JOSE DE JESUS
SIERRA LUNA RAMON OCTAVIO**

**ASESORES: DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ
I.Q. ARIEL BAUTISTA SALGADO**

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

2001

**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AV. PUNTA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Catálisis Homogénea: Obtención del Anhídrido Frático
por Oxidación de o-Xileno. Introducción a una Planta Piloto"

qué presenta el pasante: Reyna Luis José de Jesús
con número de cuenta: 9561700-2 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuatitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 20 de Junio de 2001

PRESIDENTE	Dr. Armando Cabrera Ortiz	
VOCAL	Dr. René Miranda Ruvalcaba	
SECRETARIO	Dr. Juan Manuel Aceves Hernández	
PRIMER SUPLENTE	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
SEGUNDO SUPLENTE	M. en C. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	

*Este trabajo, como toda mi vida,
esta dedicado a ti
Joy.
Te amo hijo.*



**¡ZAS!...
¡LA NOTA
SENTIMENTAL!**

En memoria de mis abuelos:

Victoria Soto
y
Porfirio Luna

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, a mis padres, a mi familia, a mis amigos y a todas las personas que de una u otra manera participaron para poder llegar a esta instancia de mi vida.

Agradezco a mis asesores por haberme orientado para poder realizar este trabajo.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México que en la FES - Cuautitlán me permitió desenvolverme tanto personal como ideológicamente hacia una plena formación.

Agradezco a mis maestros por haberme transmitido sus conocimientos con los cuales pude concluir mis estudios.

Agradezco a todos mis compañeros de la FES por haberme apoyado y a los que me brindaron su amistad, ya que fue parte muy importante para poder realizar mis objetivos.

GRACIAS A TODOS.

Atte.

J. J. R. R.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres Julia y Ramón su amor, ejemplo, dedicación y apoyo para la culminación de éste proyecto; a mis hermanos Ismael y Alma su apoyo incondicional en todo momento; a mi abue Linda y mi tía Rossy sus palabras de apoyo y amor; a toda mi familia, los Sierra y los Luna su cariño.

También agradezco a mis amigos Nacho, Paco, Chucho López, Toño y Chucho Reyna su amistad y los malos y buenos tiempos que compartimos y porque con éste equipo tan valioso logramos terminar nuestras carreras; a mis amigos del Instituto: el Dr. Ronan, el Dr. Sharma, Gina, Laurita, Rossy, Ade, Lucy, Xochitl, Sara, Chayo, Valente, Dante, Javier, César, y Fer su compañía y ayuda; a mis compañeros de la generación 22, así como al equipo de las Panteras las satisfacciones y victorias obtenidas; a mis profesores, a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la FIES-Cuautitlán que son parte integral de mi formación; a las familias Herrera Sierra, Luna Martínez y Beauregard Luna por su colaboración en la impresión de esta tesis.

Estimo la valiosa ayuda que me otorgaron para la realización de esta tesis el Dr. Rafael Herrera y los compañeros y amigos del laboratorio 213, gracias.

Dedico un agradecimiento especial a mis asesores el Dr. Armando Cabrera Ortiz y el I. Q. Ariel Bautista Salgado por su paciencia, dedicación y apoyo en la estructuración de éste trabajo, y agradezco también su amistad.

Muchas personas han influido en mi vida y si sus nombres no aparecen aquí es porque llenaría otro tomo similar a éste, pero al escribir esto quiero agradecerles su apoyo y que sepan que sus nombres y acciones están grabados en mi corazón.

Pero antes que a nadie, a quien estoy eternamente agradecido por mi hijo, mis padres, mi familia, mis amigos y por Panfy el amor de mi vida, es al ser que me permite estar aquí escribiendo. GRACIAS DIOS MIO.

INDICE

	pag.
Objetivos	4
Alcance	5
Introducción	6
Capítulo 1. Acido Ftálico	9
1.1 Historia	10
1.2 Propiedades físicas	11
1.3 Propiedades químicas y reacciones	13
1.4 Toxicidad	17
1.5 Importancia del Anhídrido Ftálico	18
1.6 Producción de Anhídrido Ftálico en México	20
Capítulo 2. Procesos de obtención	22
2.1. Oxidación en fase gaseosa	23
2.1.1. Producción	23
2.1.2. Catálisis y mecanismos de reacción	24
2.1.3. Equipo y pasos importantes del proceso	27
2.2. Oxidación en lechos fluidizados	28
2.3. Oxidación de o-Xileno en fase líquida	29
Capítulo 3. Desarrollo experimental y resultados	31
3.1. Marco teórico	32
3.2 Reacción general	37
3.3 Reactivos	38
3.4 Equipo	39
3.5 Reacciones realizadas	40
3.5.1. Síntesis del catalizador iniciador (NHPI)	40
3.5.2. Influencia de la concentración de NHPI	42
3.5.3. Variación de los catalizadores complementarios	46
3.5.4. Efecto del disolvente	48

3.5.5. Tiempo de reacción	50
3.5.6. Variación de los catalizadores	51
3.5.7. Concentración total de los catalizadores	55
3.5.8. Variación de las proporciones de los catalizadores	58
Capítulo 4. Análisis de resultados	61
4.1. Sistemas óptimos	62
4.1.1. Sistema $\text{Co}(\text{AcAc})_2 - \text{Mn}(\text{AcAc})_3$	62
4.1.2. Sistema $\text{Co}(\text{AcAc})_2 - \text{Mn}(\text{AcAc})_3 - \text{Sm}(\text{AcAc})_3$	63
4.2. Trayectoria de reacción	64
Capítulo 5. Introducción a una Planta Piloto	68
5.1. Generalidades de una Plantas Piloto	69
5.1.1. Concepto y función de una Planta Piloto	69
5.1.2. Dimensiones	70
5.1.3. Principios de escalamiento	70
5.1.3.1. Métodos de escalamiento	71
5.1.3.2. Utilidad del escalamiento	72
5.2.- Generalidades para el diseño de una Planta Piloto	72
5.2.1. Desarrollo del proceso	72
5.2.2. Estudio del proceso	74
5.2.3. Capacidad de la planta	75
5.2.4. Bases de diseño	76
5.2.4.1. Definiciones	76
5.2.4.2 Información contenida en el documento de bases de diseño	77
5.2.5. Descripción y contenido de diagramas	79
5.2.5.1. Diagrama de flujo de procesos	79
5.2.5.2. Diagrama de tubería e instrumentos	81
5.2.5.3. Representación de equipos	82
5.2.5.4. Numeración	83
5.2.5.5. Representación de tuberías y válvulas	84

5.3. Propuesta de proceso para la obtención de Anhídrido Ftálico	86
5.3.1 Descripción general del proceso	86
5.3.2. Diagrama de bloques	88
5.3.3. Edición preliminar del diagrama de flujo de proceso	88
Conclusiones	91
Bibliografía	94
Anexo I	97
Anexo II	104

OBJETIVOS

- ◆ Evaluar los estudios previos y probar otros sistemas catalíticos a base de Cobalto (II), Manganeso(III) y Samario(III), en presencia de oxígeno molecular para la oxidación de o-Xileno hacia la obtención de Anhídrido Ftálico.
- ◆ Proponer un sistema óptimo para la obtención del Anhídrido Ftálico.
- ◆ Introducir el concepto y generalidades de una Planta Piloto, así como los principios de escalamiento para la oxidación de o-Xileno en solución, con el uso de sistemas catalíticos.

ALCANCE

El presente trabajo tiene el propósito de evaluar estudios previos y probar otros sistemas catalíticos a base de Cobalto(II y III), Samario(III) y Manganeso(III), en presencia de oxígeno molecular para la oxidación de o-Xileno en la obtención del Anhídrido Ftálico de manera selectiva; y proponer un sistema de reacción en condiciones poco severas (en lo que a temperatura y presión se refiere), así como un sistema catalítico óptimo para estas condiciones.

En el contenido del trabajo se explica el desarrollo experimental realizado en el laboratorio, que consiste en probar los sistemas catalíticos propuestos, siendo la parte principal en el escalamiento del proceso propuesto para la explotación comercial del o-Xileno oxidado en solución.

El orden de este trabajo presenta, en primera instancia una descripción de la importancia del Acido Ftálico (AcF) como materia prima para obtener productos secundarios de gran importancia en la Industria Química; en seguida, se revisan los diversos procesos para la obtención de esta materia prima, observando los pros y contras de cada propuesta.

Posteriormente se describe el proceso propuesto, indicando las bases de su escalamiento. Por último, se propone el diseño preliminar de una Planta Piloto, fundamentando cada paso.

INTRODUCCION

INTRODUCCION

La investigación juega un papel determinante en el progreso de un país; el desarrollo de nuevos procesos, así como la optimización de los ya existentes, permiten la elaboración de productos de lo cual dependerá el verdadero crecimiento de las empresas fortaleciendo así la economía de cualquier nación, que se traduce en beneficios para el pueblo.

El presente trabajo tiene como alcance el optimizar un proceso, ya existente, para la elaboración de un producto de suma importancia en la Industria Química como es el Anhídrido Ftálico. Lo anterior se inició al evaluar estudios previos y probar nuevos sistemas catalíticos que favorecen la obtención de este producto a partir del o-Xileno (producto obtenido de la destilación del petróleo que es abundante en México). Este trabajo es continuación de los trabajos realizados en el Instituto de Química acerca de la oxidación de arenos, particularizando en el o-Xileno. Los trabajos previos reportan investigaciones aisladas de la oxidación catalítica en fase homogénea de arenos y otros sustratos orgánicos. En este trabajo de investigación se recabó la información y se aportaron nuevas ideas, para proponer un nuevo sistema catalítico que supera el rendimiento en la producción del Acido Ftálico hasta este momento reportada.

La optimización de este proceso se refiere a la disminución en el costo de producción modificando las condiciones con las que actualmente se opera para elaborar el Anhídrido Ftálico. Para este fin la reacción de producción se lleva a cabo como una Oxidación Catalítica en Fase Homogénea reduciendo considerablemente las condiciones de operación.

La investigación de las variables que afectan a la reacción de producción del Anhídrido Ftálico se llevaron a cabo a nivel laboratorio, dichas variables corresponden a la concentración de reactivos, catalizadores, disolventes, tiempo de reacción, etc.

Los datos obtenidos en el laboratorio son confiables para pequeñas cantidades de materias primas y productos, disminuyendo dicha confiabilidad al aumentar el volumen de producción, es decir, estos datos son ambíguos para las plantas de producción industrial. Por esta razón el fin de

este trabajo es introducir al diseño de una Planta Piloto, con el propósito de producir pequeñas cantidades del producto que aportan datos para su escalamiento a nivel industrial.

La introducción a la Planta Piloto se refiere a conocer la diferencia entre planta piloto y modelo, así como los datos necesarios para el diseño a detalle de dicha planta, ya que para esto se necesita información del tipo de escalamiento para llevar los datos del laboratorio a nivel Planta Piloto. El escalamiento es el traslado a diferentes tamaños de algún equipo de proceso de acuerdo a las necesidades de capacidad y cantidad del producto deseado. Para tal efecto, es necesario considerar que no se trata de multiplicar por un factor proporcional las variables del equipo para encontrar el tamaño de este, no es sencillo, porque no hay una variación directamente proporcional, lo recomendable es encontrar una interrelación entre todas las variables. Por esta razón sólo se introducirá al diseño de la Planta Piloto aportando datos interesantes para su futuro estudio.

CAPITULO 1
ACIDO FTALICO

1. ACIDO FTALICO

En este capítulo mencionaremos la importancia del Acido Ftálico (AcF), en forma de Anhídrido en la Industria Química, también conoceremos sus propiedades químicas y físicas, así como sus diferentes reacciones y derivados. Por último, mencionaremos la producción y consumo del Anhídrido Ftálico en México.

1.1 HISTORIA

El Acido Ftálico o ácido 1,2-benzenodicarboxílico es uno de los más importantes ácidos benzenopolicarboxílicos, ya que es el único en formar el Anhídrido intramolecular más sencillo de los ácidos policarboxílicos $C_6H_4(CO)_2O$. El AcF forma cristales monoclinicos incoloros que se descomponen a 210°C en Anhídrido Ftálico (AF) que cristaliza en formas aciculares o tabulares rómbicas o monoclinicas, incoloras.

El AcF fue descubierto por Laurent en 1836 oxidando el 1,2,3,4-tetracloronaftaleno con ácido nítrico, y lo llamo ácido naftalénico; pero más tarde Marignac demostró que el compuesto no era un derivado del naftaleno, y Laurent le dió su nombre actual. El AcF no adquirió importancia comercial hasta la segunda mitad del siglo XIX y no ha sido nunca tan importante como el AF.

Los primeros métodos de obtención del AcF implicaban procesos de fase liquida con oxidantes caros, como ácido crómico o ácido nítrico. A fines del siglo XIX, el uso del AcF como compuesto intermedio en la producción de colorantes aumentó en tales proporciones que se realizaron intensas investigaciones para encontrar métodos de producción más baratos. Por lo que el AcF ha sido producido comercialmente desde 1872 cuando la Badische Anilin- und Soda-Fabrik (BASF) de Alemania, desarrollo un proceso de oxidación de naftaleno, pero no fue sino hasta 1896 que la BASF patentó una optimización del mismo: "la oxidación de naftaleno con ácido sulfúrico en presencia de sales de mercurio para formar el anhídrido".

Este descubrimiento condujo a un aumento extraordinario en la producción europea y en el uso del AcF y el AF para obtener colorantes de índigo sintético y para producir la Antraquinona. Se hallaron usos para los colorantes de fluoresceína, eosina y rodamina, en los cuales se usa directamente el AF. Se hicieron perfeccionamientos en el procedimiento del ácido sulfúrico y

surgieron otros procedimientos en fase líquida que implicaban el empleo de oxidantes y catalizadores, pero ninguno consiguió suplantar al procedimiento del ácido sulfúrico antes de la Primera Guerra Mundial.

Al estallar la Primera Guerra Mundial, dejó de llegar a los Estados Unidos el AF que se había estado comprando en Alemania. Las tentativas hechas para operar reacciones en fase líquida en los Estados Unidos no dieron resultado. Los rendimientos obtenidos en los trabajos iniciales durante la guerra en los Estados Unidos fueron en promedio 25% del teórico. Estos resultados hicieron que se estudiaran intensamente los procedimientos de oxidación catalítica en fase de vapor, y el 16 de junio de 1917 anunció el Departamento de Agricultura que había perfeccionado un procedimiento en escala de laboratorio. Varias compañías se unieron en el programa y se concedieron numerosas patentes. Tal vez la más importante fue la patente concedida a Gibbs y Conover: *"...el naftaleno fundido es volatilizado, y el vapor se mezcla con aire en exceso de la cantidad teórica necesaria preferiblemente cuatro veces la cantidad precisa para la oxidación del AF..."*. La mezcla de aire y naftaleno se hace pasar por una cámara, en la cual es puesta en íntimo contacto con un catalizador finamente dividido a la temperatura de 350-500°C. El catalizador preferido, según la patente concedida a Gibbs y Conover, es una mezcla de óxidos de molibdeno; Se indica también el empleo de óxidos de vanadio, solos o mezclados con otras sustancias, como óxido de magnesio, óxidos de metales alcalinotérreos, otros óxidos metálicos, asbesto o materiales inertes. Se obtuvieron rendimientos de AF puro en laboratorio que llegaban a 82% del teórico.

Entonces el descubrimiento que llevó a la producción comercial de un producto de calidad era el desarrollo de la oxidación en fase gaseosa de naftaleno en un flujo de aire con óxido de vanadio como catalizador, más tarde se desarrollaría un proceso similar pero para la oxidación de orto-Xileno.

1.2 PROPIEDADES FÍSICAS

El Ácido Ftálico $C_6H_4(COOH)_2$, peso molecular 166.13, forma cristales monoclinicos los cuales funden a 210°C y son convertidos a Anhídrido Ftálico con la eliminación de agua. El Anhídrido Ftálico, $C_8H_4O_3$, peso molecular 148.11, cristaliza en formas aciculares o tabulares

rómbicas o monoclinicas, incoloras. Algunas propiedades físicas del Acido Ftálico y del Anhídrido Ftálico son presentadas en las tablas 1-1 y 1-2.

Tabla 1-1. Constantes Físicas del Acido Ftálico y el Anhídrido Ftálico.

Propiedades	Ácido Ftálico	Anhídrido Ftálico
Punto de Fusión, °C	211	131
Punto de Ebullición, °C		284.5 sub
Punto de explosión, °C	168	152
Calor de vaporización a 131°C, kJ/mol		65.3
Gravedad específica a 4 °C	1.593	1.527
Calor Especifico, J/(kg.K)		
A 300°C	1138	1009
200°C	800	763
90°C	433	422
Calor de combustión a 25°C, kJ/mol	-3224	-3259
Calor de formación a 25°C, kJ/mol	-784	-460
Calor de sublimación a 131°C, kJ/mol		88.70
Calor de fusión a 131°C, kJ/mol		22.93
Calor de cvaporación, J/g		441.7

Tabla 1-2. Solubilidades del Acido Ftálico y el Anhídrido Ftálico*.

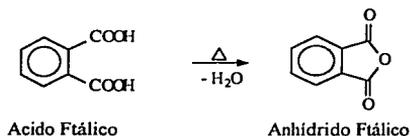
Solvente	Ácido Ftálico	Anhídrido Ftálico
Agua		
A 25°C	0.7	0.6
100°C	19.0	16.5
150°C	200	147
Etanol a 18°C	11.7	
Dietil éter a 15°C	0.7	
Disulfuro de carbono a 20°C		0.7
Acido Fórmico (95% en peso) a 20°C		4.7
Piridina a 20-25°C		80
Acido acético glacial a 100°C	12.0	
Benceno		Soluble

* g/100 g disolvente.

1.3 PROPIEDADES QUIMICAS Y REACCIONES

La química de los ácidos bencenocarboxílicos generalmente es la misma que la de otros ácidos carboxílicos, pueden ser convertidos en ésteres, sales, cloruros ácidos y anhídridos. Cada grupo carboxílico puede reaccionar separadamente, de manera que los compuestos en los cuales los grupos carboxílicos son convertidos pueden ser distintos, es decir cada derivado puede provenir del mismo ácido pero tener diferente forma de preparación. Esto se debe a que hay hidrógenos aromáticos disponibles en la mayoría de estos ácidos, estos átomos de Hidrógeno son sometidos a las reacciones características de los núcleos bencénicos.

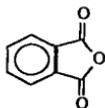
El AcF espontáneamente forma un anillo de cinco miembros (sin tensión) cuando es calentado, es así como se forma el anhídrido, como se muestra:



Las propiedades químicas del Anhídrido Ftálico son como las de un anhídrido cíclico, es un anillo aromático estable capaz de reaccionar. Mencionaremos las reacciones del AF que han tenido una importancia comercial:

La más importante reacción es la que se da con alcoholes o dioles para dar ésteres o poliésteres. Las resinas de poliéster insaturado son obtenidas por policondensación en presencia de anhídrido maléico o ácido fumárico.

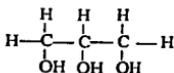
El Anhídrido Ftálico también se utiliza para formar las resinas alquídicas. Estas resinas son poliésteres de alcoholes polihidroxílicos y el anhídrido combinados químicamente con los ácidos grasos de diversos aceites. Los ácidos del aceite se unen en las moléculas de las resinas por esterificación durante la reacción y se convierten en parte integrante del polímero. Los polímeros creados son de peso molecular moderadamente alto.



Anhídrido Ftálico



Se indica como



Glicerina



Se indica como

En la figura 1-1 el ácido del aceite se representa simplemente como una línea. Una parte de un polímero de resina alquídica se puede representar como en la figura 1, excepto que realmente es un polímero tridimensional que es difícil representar en el papel.

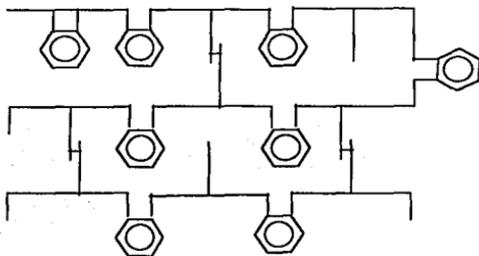
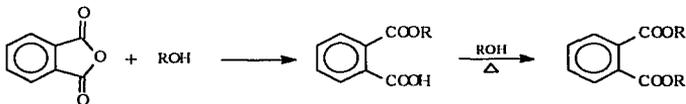


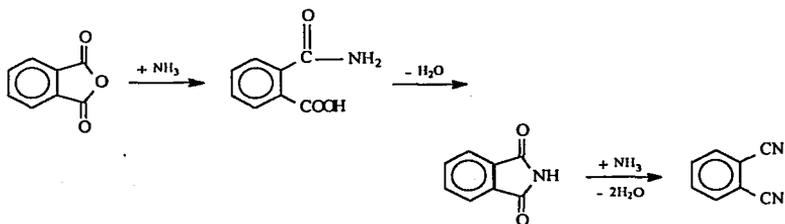
Figura 1-1. Parte de un polímero de resina alquídica.

El AF y algunos alcoholes de cadena lineal se hacen reaccionar para dar ésteres que se utilizan como plastificantes los cuales modifican en forma permanente las propiedades de resinas

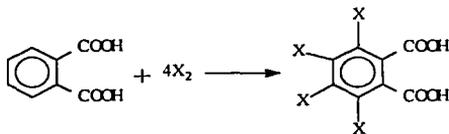
vinílicas como el Poli(Cloruro de Vinilo) (PVC) brindándole mayor flexibilidad y la facilidad de procesamiento.



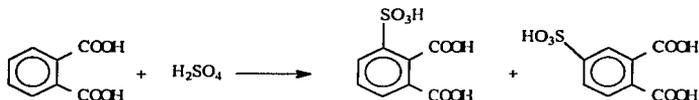
En otra reacción, uno o ambos grupos carboxilo pueden reaccionar con amoníaco para dar monoamidas ftálicas y ftalimida o ftalonitrilo.



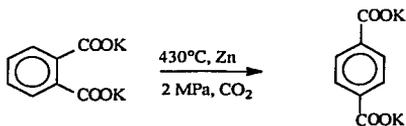
Reacciones del anillo aromático. El anillo aromático del AcF puede sufrir halogenación:



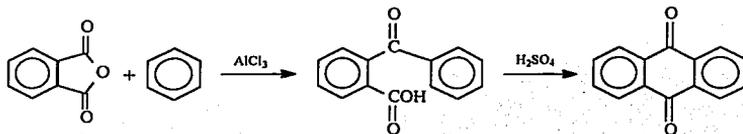
y sulfonación:



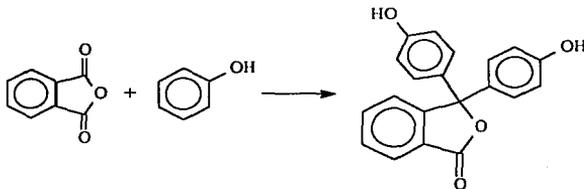
Cuando una mezcla de ácidos Ftálicos son convertidos a sus respectivas sales de dipotasio, estas pueden ser térmicamente o catalíticamente reestructuradas al isómero para. Este reestructuramiento es conocido como la reacción de Henkel:



Otras reacciones. El AF puede ser sometido a una condensación para formar derivados de Antraquinona:



También se puede condensar con fenol para formar la Fenoflaleína:



1.4 TOXICIDAD

ACIDO FTALICO³

Existen pocas investigaciones acerca de la toxicidad del AcF; sin embargo la toxicidad parece ser baja. Toxicidad aguda (LD₅₀): 550 mg/kg.

Metabolismo. La mayor parte del material es excretado en la orina, directamente (como en los perros) o parcialmente conjugada (como en ratas y conejos). Una menor cantidad puede ser descarboxilada y excretada como ácido benzoico.

ANHIDRIDO FTALICO⁴

El AF es un alérgeno por inhalación y puede causar asma por exposición.

Toxicidad aguda. LD₅₀, consumo en ratas: 1500-4000 mg/kg; LC₅₀, inhalación en ratas: >210 mg/m³/h (en polvo); LD₅₀, dérmico en conejos: > 10 000 mg/kg. Irritación dérmica: causa ligera irritación en la piel del conejo, pero sí hay irritación al contacto con los ojos.

Toxicidad subcrítica. Experimentos de alimentación con 250, 1000 y 3 800 ppm en una dieta fue tolerada por 28 días sin efectos significativos. Experimentos en ratas hembras comenzando con 20mg/kg d y un incremento subsecuente en la dosis hasta 4 800 mg/kg d en un periodo de 8 semanas, causo efectos tóxicos en riñón y en la mucosa gástrica cuando las dosis excedieron los 1 200 mg/kg d.

Toxicidad genética. No se detectaron efectos mutagénicos en las pruebas. No se encontraron aberraciones cromosómicas en células CHO. Todos los experimentos fueron conducidos con y sin activación metabólica.

Toxicidad crónica y Cancerígena. Largos periodos de bio-pruebas con 7 500 y 15 000 ppm en la dieta de ratas no llevaron al incremento en la incidencia de tumores.

1.5 IMPORTANCIA DEL ANHÍDRIDO FTÁLICO.

El AF es usado principalmente en plastificantes, poliésteres insaturados y resinas alquídicas. Los plastificantes ftálicos consumen el 54% del AF en los Estados Unidos. Los plastificantes son usados principalmente, como ya se había mencionado, en el Poli(Cloruro de Vinilo) (PVC) para producir láminas flexibles para fabricar tapices y pisos. Los plastificantes son de dos tipos: diésteres del mismo alcohol como el ftalato de dibutilo o mezcla de ésteres de dos alcoholes. El mayor volumen de plastificante producido es el de Ftalato de di(2-etilhexilo) que es conocido comercialmente como ftalato de dioctilo (DOP, dioctyl phthalate) y es la base para que otros plastificantes sean comparados. La importancia de los ésteres del AcF y sus propiedades físicas son listadas en la tabla 1-3. La demanda por el AcF en la producción de plastificantes es naturalmente ligada al desarrollo del mercado de PVC flexible.

El segundo principal uso del AF con un consumo del 21% es para las resinas de poliéster insaturado que son productos de reacciones de policondensación que se dan entre un equivalente molar de ciertos ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos y glicoles. Uno de los componente, usualmente el anhídrido debe ser insaturado. Un monómero vinílico, comúnmente estireno, es un disolvente que después sirve para un entrecruzamiento total en la porción insaturada, esto sucede cuando un catalizador es adicionado (usualmente un peróxido). Las resinas basadas en AF son usadas en el casco de botes, tinas y fuentes, en la construcción de mármol sintético. En otros casos, las resinas contienen minerales o fibra de vidrio que la proveen de fuerza estructural. El mercado de las resinas tiende a subir ya que se producen compuestos de alta calidad y económicamente accesibles.

Tabla 1-3. Propiedades de los ésteres del Acido Ftálico.

Ester	Punto de Fusión, °C	Punto de Ebullición, °C	Gravedad Específica/°C
dimetil	0-2	282	1.192/20
dietil	-4	296	1.118/20
dialil	65	156-175 ^a	1.120/20
dibutil	-40	340	1.042/25
butil ciclohexil		189-222 ^b	1.076/25
diamil	< -55	342	1.022/25
butil bencil		370	1.111/25
diciclohexil	58-65	212-218 ^b	1.148/20
butil octil	< -50	225 ^b	0.993/25
butil decil	-50	220 ^b	0.991/25
di(n-octil)	-25	220-248 ^a	0.978/20
diisooctil	< -50	228-239 ^b	0.986/20
di(2-ctilhexil)	-46	231 ^b	0.986/20
n-octil n-decil	-28	250 ^b	0.970/25
isooctil isodecil	-48	235-248 ^a	0.967/25
diisodecil	-48	255 ^b	0.961/25

^a a 533 Pa (4.0 mmHg)

^b a 666 Pa (5.0 mmHg)

La manufactura de resinas alquídicas, que son obtenidas (como ya se mencionó) por la reacción de ácidos polibásicos o anhídridos, polioles y ácido grasos, consume alrededor del 17 % de la demanda de AF. Aún cuando pueden ser utilizados otros materiales como el Anhídrido Maléico, Acido Isoftálico y Acido Fumárico, el AF es el más importante. Las resinas son utilizadas como cubiertas para protección o decoración.

El resto del anhídrido Ftálico se usa como derivados del mismo y consume menos del 10 % de la demanda, pero de esto se produce un diverso grupo de productos. Uno de ellos es la Antraquinona un iniciador para un gran número de tintes, es manufacturada por calentamiento de AcF y benceno con ácido sulfúrico como catalizador. El uso de clorobenceno en lugar de benceno da como producto Cloroantraquinona, un tinte. Ejemplos de tintes derivados del AF son la Ftalocianina azul, la Quilonina amarilla y el Antraceno café. Otro uso del AF es en la producción de anhídrido isatoico, un material utilizado en la producción de Sacarina. Los anhídridos Tetracloro- y tetrabromofáltico son producidos por la reacción entre el AF y cloruros y bromuros respectivamente, a altas temperaturas. Estas formas halogenadas dan resistencia a las resinas de

poliéster, espumas de poliuretano y revestimientos de superficies. Los pesticidas y los ácidos antranílicos pueden ser producidos de Ftalimida que es a su vez producido apartir del AF.

1.6 PRODUCCION DE ANHÍDRIDO FTALICO EN MEXICO

La producción de AF en México es en grandes proporciones^{5,6}. Son pocas las empresas que dominan el mercado, abasteciéndose de materia prima (en su mayoría Xileno) en Petróleos Mexicanos, PEMEX.

La producción de este petroquímico intermedio satisface el consumo aparente en el país y además permite la exportación a toda América y parte de Europa, como se muestra en las tablas 1-4, 1-5 y 1-6.

Tabla 1-4. Producción de Anhídrido Ftálico en México.

	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Volumen*	61.9	59.4	73.5	63	76.5	53.7
Valor**	115 372	106 454	458 103	303 169	344 245	252 821
Precio / ton**	1.86	1.79	6.23	4.81	4.5	4.7
Consumo aparente*	41	42	54	42.5	67.4	36.2

*Miles de ton.

**Miles de pesos.

Tabla 1-5. Volúmenes de Importaciones y Exportaciones de Anhídrido Ftálico.

	1993	1994	1995	1996
Importación*	1.0	0.1	NS	NS
Exportación*	21.5	16.0	18.6	20.0

*Miles de toneladas.

Tablas 1-6. Exportaciones e Importaciones en los últimos dos años.

	1998	1999
Exportaciones		
Volumen*	17.37	13.5
Valor**	71 450	62 150
Importaciones		
Volumen*	0.132	0.634
Valor**	560	31 150

*Miles de ton

**Miles de pesos

Entre las empresas productoras de AF se encuentran tres principales listadas en la tabla 1-7, donde vemos también su capacidad de producción anual. Estas empresas utilizan la tecnología Von Heyden/Lurgi que se describirá en el capítulo siguiente.

Como se muestra en los datos estadísticos la producción de AF ha venido disminuyendo en volumen y aumentando en costo esto puede significar que tiene poca demanda y al disminuir la oferta sube de precio. Si tal fuera el caso, indica que si se incrementa la oferta el precio disminuye rápidamente, esto llevaría a un proyecto no redituable, pero si se mejora la tecnología disminuyendo el costo de producción, que es el objetivo de este trabajo, podría ser un proyecto rentable.

Tabla 1-7. Industrias productoras de Anhídrido Ftálico en México.

Empresa	Ubicación	Capacidad de Producción Anual (toneladas)
Grupo Primex	Complejo Altamira	36 000
Grupo IDESA	Unidad Industrial Tlaxcala	30 000
Egon Meyer, S.A. de C.V.		28 000

CAPITULO 2

PROCESOS DE OBTENCION

2. PROCESOS DE OBTENCION

En esta sección se mencionan los diversos procesos utilizados para obtener el AF, explicando sólo los de mayor importancia y disponibles, ya que la mayor parte de la información en cuanto a los procesos está patentada.

2.1. OXIDACION EN FASE GASEOSA

2.1.1. PRODUCCION^{1,2,21,22}

El AF es predominantemente producido en escala industrial por la oxidación en fase gaseosa del o-Xileno y el Naftaleno.

Proceso de oxidación de Naftaleno. Más del 95 % del AF producido en los Estados Unidos en 1951 se obtuvo por la oxidación catalítica con aire del Naftaleno en fase de vapor conforme a los trabajos de Wohl y de Gibbs y Conover.

El Naftaleno se funde y se le burbujea aire primario previamente calentado. Esta mezcla de aire y Naftaleno se lleva a reactores o convertidores catalíticos, que consisten en una serie de tubos de pequeño diámetro llenos de un catalizador granulado de pentóxido de Vanadio con soporte. Los vapores de la reacción se introducen a unos interenfriadores y después son enviados a grandes condensadores enfriados con agua donde cristaliza el AF impuro sobre las paredes en forma de largas agujas.

El AF impuro se saca de las unidades primarias de recuperación, se funde y se purifica por destilación fraccionada al vacío en una columna con relleno.

Proceso de oxidación de o-Xileno, de BASF. El o-Xileno es introducido en un flujo de aire caliente. La mezcla aire - o-xileno llevada a través de un reactor tubular donde la oxidación exotérmica tiene lugar con una alta selectividad catalítica, usando presiones que varían mucho. El proceso de BASF puede ser operado con una amplia carga de o-xileno. El calor de reacción es utilizado para producir vapor, solamente una parte de lo que es consumido en la misma planta. Cualquier exceso puede ser usado en cualquier parte. Los vapores de reacción son preenfriados y son llevados a un sistema condensador donde el AF es cristalizado.

Después el AF debe ser separado, los gases descargados todavía contienen subproductos y pequeñas cantidades de AF y debe ser limpiado ya sea con agua o incinerados catalítica o térmicamente.

El AF crudo es transferido a un sistema de tratamiento térmico continuo, que convierte el AcF formado como subproducto en el anhídrido. El producto crudo es entonces destilado en un sistema continuo de destilación de dos fases.

El Proceso de Wacker – Von Heyden. Mientras el proceso de BASF emplea exclusivamente o-xileno, este proceso puede hacer posible el uso de o-xileno o naftaleno o una mezcla de ambos. Las últimas modificaciones del proceso apuntan a un ahorro de energía.

El Proceso de la Nippon - Shokubai VGR (vent gas recycling). En este proceso los gases de salida son reciclados y adicionados a la mezcla de o-xileno – aire para reducir la concentración de oxígeno a menos del 10 % en vol. Este hecho permite trabajar fuera de los límites de flamabilidad. A pesar de la baja concentración de O_2 , los rendimientos reportados aumentaron a 116 g de AF/100 g de xileno. Esto es atribuido a un sistema catalítico recientemente descubierto. También es posible el uso de naftaleno en lugar de o-xileno en este proceso.

El Proceso de Alusuisse – Ftalital LAR (low air ratio). En este proceso la carga de o-xileno en el aire de proceso es sugerida arriba de 134 g/m^3 (STP). Esto puede lograr una apreciable reducción en el consumo de energía y el tamaño del equipo. Debido a la alta carga, algo del AF contenido en el gas de reacción puede ser removido como líquido en un condensador especial, el resto es tratado en condensadores de la manera usual. Es usado como catalizador un compuesto en forma de medios anillos. El catalizador es capaz de procesar ambos reactivos, o-xileno y naftaleno.

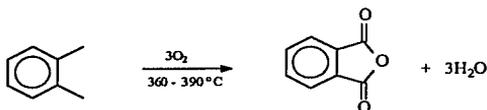
El Proceso Rhône – Poulenc emplea o-xileno como materia prima. El producto crudo sometido a un postratamiento químico antes de ser purificado en una destilación. El gas de desecho es incinerado.

Los catalizadores utilizados en estos procesos son a base de Pentóxido de Vanadio, V_2O_5 , pero no se sabe en realidad que clase de sistemas catalíticos utilizan, ya que estos están patentados.

2.1.2. CATALISIS Y MECANISMOS DE REACCION²⁰

La oxidación de naftaleno se lleva a cabo hoy día casi exclusivamente en reactores tubulares empacados. Los catalizadores esféricos previamente empleados sólo se usan en casos

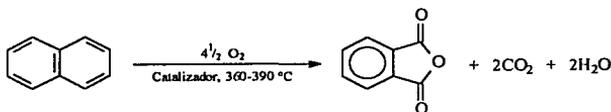
aislados en Plantas viejas. Los catalizadores del tipo anillo (Plantas modernas) se han establecido para la optimización de energía, pero los catalizadores soportados también están disponibles. Los catalizadores comerciales están comúnmente compuestos de un soporte inerte del tipo anillo hechos de silicatos, silicones, alúmina o cuarzo con diámetros de 5 – 10 mm en donde una capa delgada y activa de una mezcla de dióxido de titanio y óxido del vanadio, finamente dividido, se depositan. Se adicionan compuestos de antimonio, rubidio, cesio, niobio y fósforo para mejorar la selectividad. La adición de SO_2 activa al catalizador y prolonga su vida útil. La oxidación de o-xileno en el proceso es resumida por la siguiente ecuación:



El calor de formación es de 1 108.7 kJ/mol. La combustión del o-xileno produce 4 380 kJ/mol, casi cuatro veces el calor de formación del AF. La oxidación en reactores tubulares produce un calor de reacción de 1 300 a 1 800 kJ/mol.

La figura 2-1 muestra los subproductos importantes en la reacción. Aunque el alcohol como intermediario no ha sido detectado, es probable que la formación de AF atraviese por este paso. No hay disponible en la literatura una interpretación estándar del curso de la reacción. Todas las conclusiones dependen del método análisis usado.

La oxidación de naftaleno se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente reacción:



El calor de formación es de 1 788 kJ/mol; la combustión total del naftaleno produce 5 050 kJ/mol. Es posible que los pasos de la reacción sean como se muestra en la figura 2-2.

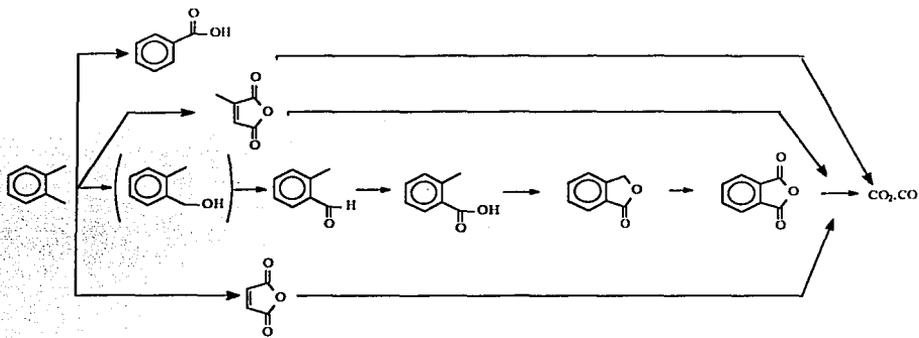


Figura 2-1. Posible trayectoria de la reacción en la obtención de AF a partir de o - Xileno.

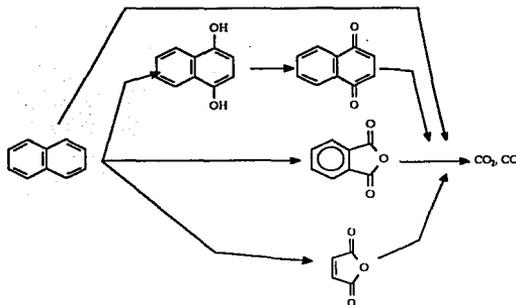


Figura 2-2. Posibles trayectoria de la reacción para la obtención de AF a partir de Naftaleno.

2.1.3. EQUIPO Y PASOS IMPORTANTES DEL PROCESO

Reactores. La figura 2-3 muestra los tipos de reactores usados actualmente para producir la mayor parte del AF usado mundialmente. El reactor (A) fue originalmente diseñado para el catalizador de von Heyden y tiene en circulación un baño de la sal bombeado y enfriado internamente. Este reactor da paso al reactor (B) que tiene sistema de enfriamiento externo; con este hecho es posible una mejor distribución de la temperatura a lo largo de su diámetro. En ambos reactores es producido vapor sobrecalentado a 70 bar. El reactor (C) con un sistema de enfriamiento externo, en el que se produce vapor saturado, es preferido en el proceso donde se utilizan altas concentraciones de o-xileno. Los reactores pueden ser construidos con diámetros arriba de 6 m, pero deben ser fabricados en segmentos. En plantas de una sola línea de producción de AF se tienen capacidades de 40 000 ton/año.

Condensadores. Un factor decisivo para la eficiencia de una planta de AF es el desempeño del sistema de condensadores en los que el AF debe ser completamente condensado tanto como sea posible. Los procesos en los que el AF es extraído por absorción en disolventes no son explotados comercialmente.

El AF sólido es desublimado de la superficie de los tubos empacados y secuencialmente fundidos para ser recolectados en tanques de almacenamiento.

El enfriamiento y el calentamiento normalmente se llevan a cabo por un aceite, alimentado a través de los finos tubos. Se han propuesto el enfriamiento con agua y el calentamiento con vapor pero no se ha tenido la ventaja obvia.

Los modernos condensadores pueden separar mas del 99.5% del AF presente en el gas de reacción.

Tratamiento del AF crudo. Para obtener el AF con alta pureza, el producto crudo es sometido a un tratamiento térmico antes de la purificación por destilación. El tratamiento con químicos es necesario para el caso donde el producto crudo es obtenido del naftaleno, aquí se remueve los subproductos como la naftoquinona, pero también es usado para el producto obtenido del o-xileno. Aparte de ácido sulfúrico que es usado por un largo tiempo, las siguientes sustancias son usadas para destruir la naftoquinona: hidróxido de sodio, disulfuro de potasio, carbonato de sodio, maleato de potasio y polidienos alifáticos.

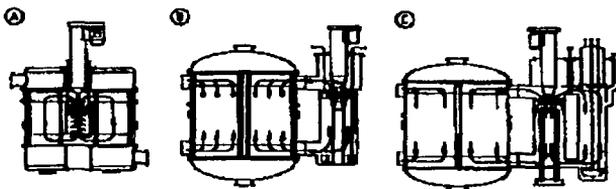


Figura 2-3. Tipos de reactores usados en la producción de AF.

A) Reactor diseñado para el catalizador de Von Heyden; B) Reactor con un sistema de enfriamiento externo; C) Reactor con sistema de enfriamiento externo que produce vapor saturado.

El método más ampliamente usado es probablemente el calentamiento, pero esto es limitado para el producto crudo con un contenido bajo de impurezas. Este calentamiento se hace en tanque en cascada con temperaturas de 100 – 400 °C. Usualmente la temperatura es limitada a 230 – 300 °C, y el tiempo de retención es de 10- 24 h. En el caso del AF a partir de o-xileno, el tratamiento tiene como fin el remover agua, el calentamiento a baja temperatura remueve contaminantes como el Anhídrido Maléico y o-Tolualdehído.

Destilación. La purificación final del AF es realizada en un sistema de destilación continua. La figura 2-4 muestra esquemáticamente, una planta típica de destilación. El AF crudo es primeramente precalentado donde el AcF como subproducto es descompuesto al AF. Los productos son introducidos a un calentador donde los componentes como el anhídrido maléico y el ácido benzóico son concentrados en el cabezal y después removidos. Los fondos son introducidos en una columna de destilación para que el AF puro sea removido de los domos, mientras los residuos son descargados como fondos.

2.2. OXIDACION EN LECHOS FLUIDIZADOS

De los muchos procesos de lecho fluidizados para la oxidación de naftaleno, el proceso

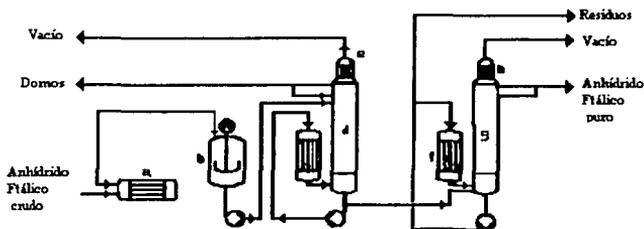


Figura 2-4. Purificación del AF crudo por destilación.

a) Calentamiento del AF crudo; b) Predescomposición; c) Evaporador; d) Primera columna; e) Condensador; f) Evaporador; g) Columna de destilación; h) Condensador.

desarrollado por Badger es todavía utilizado hoy en día. La capacidad de tales Plantas ha sido incrementada por la inyección de oxígeno y aire dentro de los lechos fluidizados, de esta manera se permite incrementar la concentración de naftaleno.

El naftaleno líquido es directamente inyectado a los fondos del lecho catalíticos y evaporados inmediatamente, la distribución se da de manera uniforme. Es aquí donde se da el contacto entre el catalizador y los reactivos con la atmósfera de oxígeno en un plato distribuidor.

La agitación vigorosa y el mezclado en el lecho fluidizado da por resultado una temperatura uniforme en todo el área, la temperatura esta en el rango de 345 – 385 °C. El calor es removido por tubos enfriadores instalados en los lechos y es usado para producir vapor de alta presión. Cualquier entrada de catalizador es separada por ciclones y después de ser retenidos en filtros cerámicos especialmente construidos, son regresados al reactor por un flujo de aire.

Arriba del 60 % de AF es recuperado en un líquido condensado, el resto es sublimado en los condensadores. Entonces el producto crudo es purificado en una columna de destilación bajo vacío.

2.3. OXIDACION DE O-XILENO EN FASE LIQUIDA

En este proceso una mezcla de ácido acético, o-xileno y un sistema catalítico, que consiste principalmente en Cobalto, Manganeso y Bromo, es alimentada a un primer tanque. La reacción,

que es completada en un tanque subsecuente, es iniciada bajo presión mientras el aire es inyectado. El agua producida por la reacción es removida por una destilación azeotrópica con o-xileno. El isómero del AcF es removido de la mezcla de reacción, y el AF es obtenido por cristalización. El producto crudo requiere un pretratamiento ya que se imponen requerimientos especiales por el bromo que contiene. Entonces el producto crudo es purificado en una columna de destilación. El xileno debe tener un >99% del isómero orto para que el proceso produzca de 130 kg de AF por cada 100 kg de o-xileno. Compañías como Hüls tienen el proceso en investigación.

CAPITULO 3
DESARROLLO EXPERIMENTAL
Y RESULTADOS

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

El objetivo general de este trabajo es el obtener el Anhídrido Ftálico apartir de o-Xileno, evaluando trabajos previos y probando sistemas catalíticos mezclados a base de Cobalto(II y III), Samario(III) y Manganeseo(III), esto realizado en condiciones poco severas para así optimizar la producción del compuesto en cuestión. Se espera que la acción de 2 ó 3 iones metálicos en la reacción, potencien la actividad catalítica.

3.1. MARCO TEORICO

La oxidación catalítica de compuestos orgánicos con oxígeno molecular juega un papel muy importante en la síntesis orgánica. En particular, la oxidación catalítica selectiva usando como oxidante primario al oxígeno representa una tecnología crítica y es un área de continua investigación y descubrimiento.

En química inorgánica, la oxidación se define como la pérdida de electrones de un átomo. Sin embargo, en la química orgánica no siempre es fácil determinar si un átomo de carbono gana o pierde electrones. Por lo que una oxidación orgánica es una reacción en la cual disminuye el contenido de hidrógeno o se incrementa el de oxígeno, nitrógeno o halógeno de una molécula.

La catálisis se refiere generalmente a procesos químicos en los que la rapidez de las reacciones químicas están sujetas a la influencia de sustancias que pueden o no cambiar su naturaleza química durante la reacción. Estas sustancias son los catalizadores. Se considera que el catalizador forma un compuesto intermedio con alguno de los reactivos que, a su vez, interactúa con los otros reactivos para formar los productos deseados y regenerar el catalizador. De esta manera, el catalizador permite el desarrollo de una reacción a una rapidez mayor disminuyendo el tiempo de residencia.

En algunas reacciones el tiempo necesario para alcanzar el máximo de conversión de reactivos a productos es infinito y sólo podemos alcanzar conversiones favorables; estas conversiones quedan en función del tamaño del equipo, cantidad de producción, así como de consumo de servicios auxiliares teniendo como objetivo el hacer rentable el proceso.

En las oxidaciones de arenos se han utilizado moléculas orgánicas con propiedades quelantes, es decir, pueden tener dos, tres, cuatro, cinco o seis grupos coordinables con un ión metálico (metal de transición) reteniéndolo en el centro de la molécula, aprovechando únicamente los orbitales *d* vacíos de estos iones que pueden aceptar electrones de los reactivos y activar el sustrato para formar intermediarios, que posteriormente se descomponen para formar los productos.

En este trabajo se presenta la propuesta de un promotor iniciador por radicales libres; éste iniciador es la N-Hidroxifalimida (NHPI) que tiene la propiedad de que a una energía de disociación de enlace adecuada rompe homolíticamente un enlace determinado; esto es, de modo que cada átomo enlazado retenga uno de los dos electrones de enlace (radicales libres). En esta molécula la ruptura homolítica se da en un enlace Oxígeno – Hidrógeno¹².

Cuando se forman enlaces se desprende energía y se consume para romperlos. Por tanto la energía de disociación de enlace (cantidad de energía necesaria para la ruptura homolítica) siempre es positiva (endotérmica); por esta razón la temperatura se debe mantener en condiciones adecuadas ya que a menores temperaturas el flujo de calor es mínimo y no se llevaría a cabo la ruptura de enlace y a flujos de calor mayores estos radicales son fácilmente descompuestos sin iniciar así la reacción.

En lo que a la presión y también temperatura se refiere se puede predecir el efecto de estas variables con el uso del principio de Le Chatelier-Braun, que establece que *...siempre que actúa una fuerza sobre un sistema en el estado de equilibrio, éste reaccionará en una dirección que tiende a contrarrestar la fuerza aplicada*. Así, si aplicamos presión a un sistema, la tendencia de la fuerza será la de disminuir el volumen, por tanto se produce una reacción en el sistema que favorece al volumen menor. Esto sugiere una reacción química acompañada de un cambio de volumen y como la reacción química presentada en este trabajo es una reacción homogénea (los reactivos y productos están en fase líquida) que no presenta cambio de volumen, la presión no afecta significativamente la reacción.

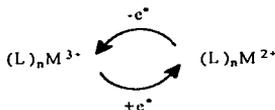
Una de las pruebas del presente trabajo consiste en eliminar el disolvente corrosivo, y se utilizo el mismo reactivo como disolvente de la reacción, pero en ciertas reacciones es más conveniente emplear reactivos en solución en lugar de sólidos, líquidos o gases. Por tal razón, se utilizan las soluciones, que son mezclas homogéneas, a nivel molecular de dos o más sustancias.

Por lo general, las soluciones se emplean para suministrar reactivos para reacciones químicas. Las soluciones permiten una mezcla más íntima de las sustancias reaccionantes a nivel molecular, en una forma más eficaz de la que sería posible si éstos estuvieran en estado sólido. Además de ello, en base al principio de Le Chatelier, se puede controlar la rapidez de la reacción ajustando las concentraciones de los reactivos en las soluciones; esto es, si se añade un exceso de cualquier reactivo o producto al sistema el equilibrio se desplazará en la dirección en que se consuma parte de la sustancia adicional.

En todos los estudios previos consultados, así como en el presente, se realizaron reacciones de catálisis homogénea, es decir, los reactivos y catalizadores son solubles en el disolvente que se emplea.

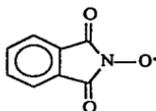
ANTECEDENTES

Investigaciones realizadas en el Instituto de Química de la UNAM^{8,9} reportan procesos oxidativos en fase líquida que pueden ser aplicados a Alquilbencenos; estos procesos son catalizados por complejos de metales de transición con derivados de β -dicetonas. Las β -dicetonas utilizadas como ligantes (L) fueron Acetilacetatos, Benzoilacetatos y p-Nitrobenzoilacetatos. En los artículos se muestran los resultados obtenidos para la oxidación en fase homogénea de *orto*, *meta* y *para* Xileno a los correspondientes ácidos Metilbenzoicos. De estos resultados sabemos que los complejos formados por Acetilacetatos (AcAc) y los metales de transición como el Cobalto(II y III) y el Manganeso(III) son los que favorecen la reacción de oxidación atribuido a la mayor facilidad de cambio en el número de oxidación del elemento central por ejemplo $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ que el correspondiente $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{1+}$ en el caso de Níquel y Cobre que también fueron probados. Por otro lado mencionan que el sistema de Co^{3+} es más efectivo que los sistemas de Mn^{3+} y Fe^{3+} , probablemente por la facilidad con la que puede completarse el ciclo siguiente:

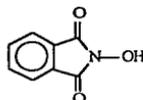


En trabajos más recientes realizados por Yasutaka Ishii de la Universidad de Kansas^{10,11}, es reportado que algunas sales metálicas (en concreto complejos de Acetilacetonato de Cobalto (II y III) combinadas con la N-Hidroxifalimida (NHPI) constituyen un buen sistema catalítico en la oxidación de sustratos orgánicos, dentro de los cuales se incluye o-Xileno. El NHPI fue usado por primera vez por Masui como un portador de electrones eficaz para la oxidación electroquímica de alcoholes¹². En un trabajo patentado muestra la oxidación del hidrógeno alílico del isopreno con dióxígeno utilizando NHPI en presencia de un iniciador de radicales libres.

El artículo reportado por Yasutaka Ishii^{10,11} reporta un nuevo sistema catalítico de NHPI combinado con sales metálicas como el $\text{Co}(\text{AcAc})_n$ ($n = 2$ o 3) en la oxidación de arenos bajo condiciones relativamente moderadas. Estas condiciones se deben a que Masui¹² sugirió la formación de N-oxifalimida (NOPI) como la especie principal en la oxidación electroquímica de alcoholes a cetonas usando al NHPI como un portador de electrones y Yasutaka, para comprobar esta teoría, puso en contacto una solución de NHPI y benzonitrilo con dióxígeno a 80°C por 1 hora, la caracterizó por Espectroscopía de Resonancia Paramagnética (ESR) arrojando un espectro atribuido al NOPI donde fue claramente observada una señal de Triplete basada en un fraccionamiento hiperfino (hfs) realizado por un átomo de Nitrógeno dando como resultados $g = 2.0074$ y $a_N = 0.43$ mT. El valor de g ajusta a las cantidades reportadas en la teoría para este tipo de resonancia, que muestra valores de 2.0023 para un electrón libre. Es así como sabemos que el NHPI en presencia de dióxígeno en condiciones moderadas forma fácilmente el NOPI.



NOPI



NHPI

En su trabajo, Yasutaka^{10,11} menciona que a pesar de que el papel del Cobalto(II) en la catálisis con NHPI en la oxidación aeróbica no es completamente comprendido, esta especie puede ser relacionada con la generación de el N-oxifalimida (NOPI) apartir de NHPI. Sin embargo, los

resultados presentados no disminuyen en importancia debido a esto, ya que se descubrió un nuevo modo de activación del oxígeno por el sistema NHPI / Co(AcAc)_n.

En este estudio se pretende retomar toda esta información para proponer un nuevo sistema, el cual evaluara nuevos catalizadores y variara las condiciones de reacción. Se utiliza el NHPI ya que se ha demostrado puede formar el radical NOPI y así iniciar la reacción en condiciones moderadas siendo esto parte importante en la optimización. Como catalizadores adicionales se utilizarán sales de Acetilacetatos, compuesto con propiedades quelantes. Los iones metálicos a probar son Cobalto(II y III), Manganeso(III) y Samario(III) que por sus propiedades como metales de transición e historia en cuanto a oxidación de xilenos, encajan perfectamente para realizar este tipo de estudio.

Tabla 3 – 1. Propiedades de los iones.

Propiedades Atómicas	Cobalto	Manganeso	Samario
Símbolo	Co	Mn	Sm
Número Atómico	27	25	62
Masa Atómica	58.933	54.938	150.36
Radio Atómico	0.125	0.135	0.18
Valencias	2,3	7,6,4,2,3	2,3
Configuraciones electrónicas	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
Propiedades Físicas	Cobalto	Manganeso	Samario
Punto de Fusión	1 495	1 245	1 077
Punto de Ebullición	2 900	2 150	1 791

Tabla 3 – 2. Propiedades de las sales utilizadas.

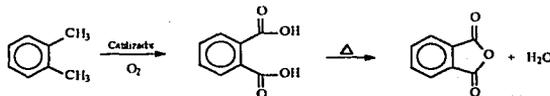
Sales Metálicas	Estructura	PM	Ensayo	p.f.(°C)
Acetilacetato de Cobalto(II)	Co[CH ₃ COCH=C(O-)CH ₃] ₂	257.15	97	170
Acetilacetato de Manganeso(III)	Mn[CH ₃ COCH=C(O-)CH ₃] ₃	352.27	98	160
Acetilacetato de Cobalto(III)	Co[CH ₃ COCH=C(O-)CH ₃] ₃	356.26	98	211
Acetilacetato de Samario(III)	Sm[CH ₃ COCH=C(O-)CH ₃] ₃	447.69	97	155
Acetato de Manganeso	Mn(CH ₃ CO ₂) ₃ . 2H ₂ O	268.10	97	

En esta sección se presentan las reacciones realizadas para probar los diferentes sistemas catalíticos, porque ni aún conociendo las características de los catalizadores se puede decir que catalizador sirve para que tipo de reacción, se tiene que combinar esta información con datos experimentales donde se muestre que en realidad el catalizador sirve para el tipo de reacción requerido, es por eso que se realizan distintas pruebas para encontrar el sistema más conveniente.

La tarea de seleccionar un catalizador para este proceso, sigue dependiendo del método empírico, a pesar de que se han desarrollado en años recientes muchas teorías sobre catalizadores y catálisis. Debido a la complejidad inherente de las reacciones catalizadas con sólidos, los desarrollos teóricos han sido fragmentarios y se basan mayormente en suposiciones de simplificación que a menudo resultan poco válidas en operaciones grandes a escala comercial. No obstante, a veces es imposible justificar la aplicación de métodos más rigurosos, de donde la posibilidad de aplicar el resultado de un método puramente teórico a la selección del catalizador adecuado es por demás limitada.

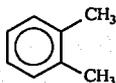
Una de las dificultades que se presentan al elegir los catalizadores, es que no existe ningún estándar absoluto que sirva como medida de la actividad de la increíble variedad de catalizadores disponibles con las más diversas características. Con frecuencia para fines de comparación, se asignan algunos valores numéricos relativos a varios sistemas en forma de actividades basadas en mediciones de velocidad de reacción en condiciones específicas (composición inicial del reactivo, temperatura, presión, etc.). En algunas circunstancias, un catalizador deseable puede manifestar una menor actividad que otro menos deseable en condiciones muy diferentes a la óptimas, y esto podría conducir a una conclusión errónea. En vista de esta situación es preciso seguir un método sistemático y consistente al evaluar y seleccionar los catalizadores.

3.2 REACCION GENERAL



3.3 REACTIVOS

Sustrato. Como se mencionó en capítulos anteriores el AF se puede obtener apartir de Naftaleno y de o-Xileno; esta investigación sólo considerará la producción de AF apartir de o-Xileno.



o-Xileno

Propiedades del O – Xileno	
Densidad, g/ml	0.8801
Punto de fusión, °C	- 25
Punto de Ebullición, °C	144
Punto de explosión, °C	17
Pureza, %	99.98
Solubilidad	Insol. En agua Miscible en alcohol y cter

Sistema catalítico. El sistema catalítico es una mezcla de catalizadores que al combinarse mejoran las propiedades entre ellos, dando los resultados esperados. La mezcla entre los catalizadores se propuso por las referencias encontradas, donde se muestra que al combinarlos se obtiene mayor selectividad, dando así los productos deseados. Los catalizadores evaluados, como ya se mencionó, son Acetilacetatos de Cobalto(III y II) y Manganeso(III), introduciendo como innovación el Acetilacetato de Samario(III) y se realizaron pruebas con Acetato de Manganeso. Las propiedades de estos se muestran en las tablas 3-1 y 3-2. El sistema catalítico se probó con y sin NHPI [(C₆H₄(CO)₂NOH) con PM = 163]; de acuerdo a la literatura consultada este catalizador se sintetizó apartir de la técnica descrita por W. R. Orndorff¹⁶.

Disolvente. En un principio, se trato de eliminar el disolvente, por lo que se intentó utilizar el mismo Xileno como tal, pero al no tener buenos resultados, como observa más adelante, se recurrió a probar otros disolventes que son mostrados en la tabla 3 – 3 con sus propiedades.

Tabla 3 – 3. Propiedades de los disolventes utilizados.

Propiedades	Acetonitrilo	Ácido Acético	Heptano	Tolueno
Peso Molecular, °C	41.05	60.05	100.2	92.14
Punto de Fusión, °C	-45	16.7	-90.7	-95
Punto de Ebullición, °C	81.6	118	98.4	110.6
Punto de Explosión, °C		39 (cc)	-1 (oc)	4.4 (cc)
Densidad, g/ml	0.7874	1.049	0.684	0.866
Toxicidad, LD ₅₀ en ratas (g/kg):	3.8	3.53		7.53
Pka		4.74		

3.4 EQUIPO

La reacción es una reacción autocatalítica, esto es, uno de los reactivos en este caso el dióxigeno sirve como catalizador al combinarse con el NHPI para formar el NOPI. En la literatura^{10,11} se explica que los reactivos junto con el disolvente son puestos en un reactor el cual es presurizado con oxígeno a 1 atmósfera, esto implica reactores sujetos a presión, para evitar lo anterior se propuso en un principio el equipo listado en la tabla 3-4 con el arreglo mostrado en la figura 3 - 1. En este arreglo se burbujea el oxígeno en la solución donde están los reactivos en reflujo, permitiendo así el contacto íntimo entre las corrientes; con el burbujeo se evita presurizar el reactor y así las condiciones de reacción son moderadas.

Tabla 3 - 4. Lista del primer equipo utilizado.

Equipo
1. Matraz de bola de 25 ml, con sistema de burbujeo
2. Condensador Graham
3. Mantilla de calentamiento
4. Rotámetro
5. Tanque de O ₂

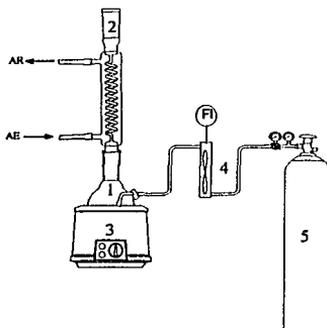


Figura 3 -1. Primer arreglo utilizado.

Basándose en los resultados de las primeras reacciones se hicieron algunas modificaciones en el arreglo del equipo; estos cambios se mostrarán más adelante.

3.5 REACCIONES REALIZADAS

3.5.1. SINTESIS DEL CATALIZADOR INICIADOR (NHPI)

La síntesis de NHPI se realizó con la técnica de W. R. Orndorff¹⁶ (1912). La técnica es descrita a continuación utilizando los reactivos descritos por Orndorff, y utilizando las cantidades en proporción a las reportadas para obtener aproximadamente 15 g de NHPI, ya que la reacción según el artículo tiene un rendimiento del 70 %.

REACTIVOS	CANTIDADES
Anhidrido Ftálico	20.0 g
Clorhidrato de Hidroxilamina	11.8 g
Carbonato de sodio	9.0 g
Agua	45.5 cc

PROCEDIMIENTO

Reacción

- Los reactivos se ponen en un matraz erlenmeyer y se calientan a baño María a 60°C por una hora.
- El producto se deja enfriar a temperatura ambiente.
- El producto crudo es filtrado y secado.

Purificación y Recristalización.

- El producto crudo es disuelto en etanol caliente.
- A la solución se le agregan unas gotas de HCl para eliminar el ión sodio y trazas de hidroxilamina presentes.
- Se agrega carbón activado para clarificar el producto.
- La solución se filtra en caliente y es concentrada.
- Se enfría la solución, cristalización y aislamiento del producto.
- El producto ya puro es filtrado y secado.

RESULTADOS

Se obtuvieron 14.5 g de un precipitado blanco cristalino en forma de agujas que al ser caracterizado por Cromatografía de Gases -Espectrometría de Masas resultó ser N-Hidroxifitalimida (NHPI) con un 99 % de pureza, así nuestra reacción presentó un rendimiento del 68 % aproximadamente; la estructura de nuestro producto esta representada en la figura 3-2.

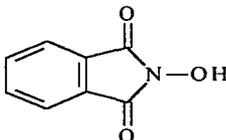
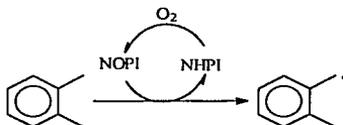


Figura 3-2. Estructura del NHPI.

Este catalizador tiene la función de iniciar la reacción via radicales libres (como ya se explicó antes), esto en presencia de O₂, da lugar al ciclo siguiente:



Al obtener el NHPi se evaluó en combinación con las sales metálicas, se probaron diversas sales hasta obtener el mejor sistema catalítico. Esto se realizó llevando a cabo el estudio que a continuación se describe.

3.5.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE NHPi

Para evaluar la cantidad de NHPi a utilizar en reacciones posteriores se realizaron las reacciones mostradas en la tabla 3-5, fijando la cantidad de sustrato y para completar el sistema catalítico se probó el catalizador sugerido en la literatura Co(AcAc)₃.

Cabe destacar que en estas reacciones no se utilizó disolvente, ya que era parte de las pruebas verificar la posibilidad de eliminar el disolvente de la reacción.

Tabla 3-5. Reacciones realizadas para fijar la cantidad de NHPi.

	Reacción 1		Reacción 2		Reacción 3		Reacción 4	
	Mol	Cantidad	Mol	Cantidad	Mol	Cantidad	Mol	Cantidad
o-Xileno	---	12.5 ml						
Co(AcAc)₃	5x10 ⁻⁵	18 mg						
NHPi	0	0	1x10 ⁻³	163 mg	2x10 ⁻³	326 mg	3x10 ⁻³	489 mg

PROCEDIMIENTO

- Los reactivos son colocados en un matraz de bola con aditamento para burbujeo.
- El matraz es colocado en el sistema descrito gráficamente en la figura 3-1.
- El sistema es puesto a las condiciones de reacción.
- Al termino de la reacción, la solución es analizada en un cromatógrafo de gases.

CONDICIONES DE REACCION

Estas condiciones se propusieron en base a la literatura consultada.

Temperatura	110°C
Tiempo	24 h
Flujo de O₂	130 ml/min
Presión	545 mmHg

Estas condiciones de reacción están basadas en los reportes antes consultados y explicados en el Marco Teórico en la sección 3.1.

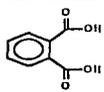
RESULTADOS

Al termino de la reacción se obtuvo una solución que se analizó por Cromatografía de Gases y posteriormente en Espectrometría de Masas con estos análisis se obtuvieron los resultados de la tabla 3-6.

Tabla 3-6. Resultados de la variación en la concentración de NHPI.

Mol de NHPI	% de Productos				
	Aldehído	Alcohol	Ac. Toluico	Ac. Ftálico	Otros
0	71.55	0	0	0	28.45
1×10^{-3}	29.88	10.86	13.01	0.876	27.15
2×10^{-3}	49.89	8.71	28.84	1.180	9.07
3×10^{-3}	63.71	31.16	0	0	5.13

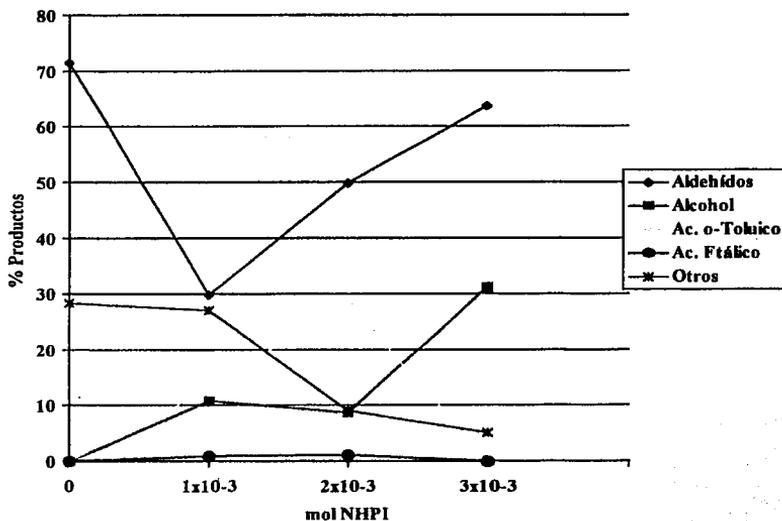
Tabla 3-7. Estructuras de los productos obtenidos.

	Estructura
Aldehído	
Alcohol	
Acido Ftálico	
Acido o-Toluico	

La producción del Acido Ftálico se inicia cuando es agregado el NHPI y llega a su máximo cuando la concentración es de 2×10^{-3} mol.

Las estructuras de los productos se muestran en la tabla 3-7. Conociendo la cantidad de NHPI que mejores resultados presentó fue la de 2×10^{-3} mol se continuó con la primera variación de los catalizadores que complementan el sistema catalítico; como se recordará, para estas reacciones se utilizó $\text{Co}(\text{AcAc})_3$ de acuerdo con la literatura consultada.

Los resultados de esta sección se pueden apreciar con mayor claridad en la gráfica 3-1.



Gráfica 3-1. Productos al variar la concentración de NHPI.

3.5.3. VARIACION DE LOS CATALIZADORES COMPLEMENTARIOS

Se les llamarán “catalizadores complementarios” a las sales de los iones metálicos que se prueben con la cantidad ya conocida de NHPI para formar distintos sistemas. Las reacciones son presentadas en la tabla 3-8.

Las condiciones fueron igual a las de las reacciones anteriores, lo mismo que el procedimiento y sin variación en el equipo.

Tabla 3-8. Reacciones con diferentes catalizadores.

	Reacción 1*		Reacción 2*		Reacción 3*		Reacción 4*	
	Mol	Cantidad (mg)	Mol	Cantidad (mg)	Mol	Cantidad (mg)	Mol	Cantidad (mg)
Mn(AcO)₂ · 2H₂O	5x10 ⁻⁵	12	2.5x10 ⁻⁵	6	2.5x10 ⁻⁵	6	---	---
Co(AcAc)₂	---	---	2.5x10 ⁻⁵	9	---	---	---	---
Co(AcAc)₃	---	---	---	---	2.5x10 ⁻⁵	7	5x10 ⁻⁵	14

*Para estas reacciones la cantidad de o-Xileno fue de 12.5 ml y de NHPI fue 326 mg (2 x 10⁻³ mol).

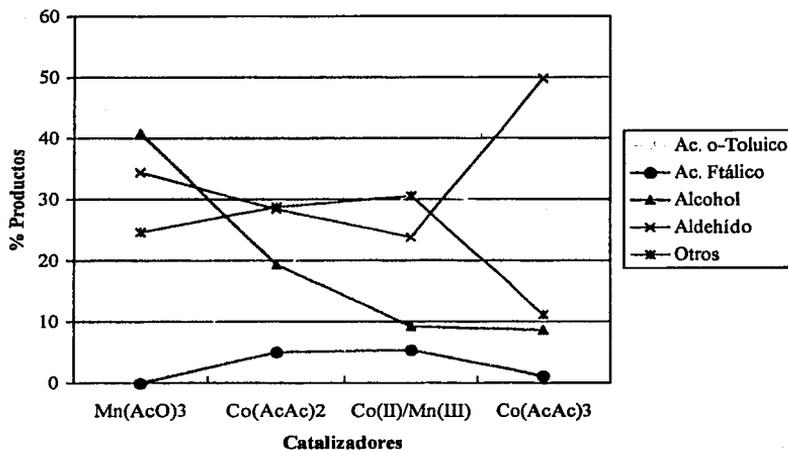
RESULTADOS

Los primeros catalizadores probados en mezcla con el NHPI arrojaron los resultados presentados en la tabla 3-9. Como vemos los resultados no son favorables en cuanto al AcF se refiere, en la literatura consultada en reacciones similares se utilizó el ácido Acético como disolvente probablemente también como proveedor de protones, por lo tanto las siguientes reacciones están enfocadas a probar esto, investigando la influencia de ciertos disolventes.

La variación en cuanto a la formación de los productos se visualiza mejor en la gráfica 3-2.

Tabla 3-9. Resultados de los primeros catalizadores complementarios probados.

Reacción	Catalizador	Ac. Toluico	Ac. Ftálico	Alcohol	Aldehído
1	Mn(AcO) ₃	---	---	40.89	24.47
2	Co(AcAc) ₂	18.33	5.09	19.35	28.43
3	Co(AcAc) ₂ + Mn(AcAc) ₂	30.90	5.47	9.22	23.81
4	Co(AcAc) ₃	28.84	1.18	8.71	49.89



Grafica 3-2. Productos de los primeros sistemas catalíticos utilizados.

3.5.4. EFECTO DEL DISOLVENTE

Al fijar la cantidad de NHPI y conocer el comportamiento de los catalizadores, las siguientes pruebas fueron enfocadas a elevar las cantidades obtenidas de producto manipulando los disolventes, para lograr lo anterior se propusieron las reacciones de la Tabla 3-10.

Las cantidades de los reactivos fueron fijas para todas las reacciones, lo único variable fue el disolvente.

Estos reactivos fueron puestos a reflujo en el equipo mostrado en la figura 3-1 y siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.5.2.

Tabla 3-10. Reacciones propuestas con variación del disolvente.

	Mol %	Mol	Cantidad
o-Xileno	100	10×10^{-3}	1.23 ml
Co(AcAc)₂	0.5	5×10^{-3}	12 mg
NHPI	20	2×10^{-3}	326 mg

Disolvente	Cantidad (ml)
Acetonitrilo	12.5
Heptano	12.5
Tolueno	12.5
Acido Acético	12.5

RESULTADOS

Los resultados presentados son sólo con Acetonitrilo y Acido Acético ya que el Tolueno no presentó ningún cambio en la reacción y el Heptano no dio resultados reproducibles. Los productos y algunos intermediarios de la reacción presentados aquí son los de interés en este estudio.

Tabla 3-11. Efecto de los disolventes.

Disolventes	% Productos				
	Ac. Toluico	Ac. Ftálico	Isobenzofuranona	Acido 2-Hidroximetil-Benzoico	Otros
Acetonitrilo	15.99	8.37	24.38	-	51.26
Ac. Acético	17.32	10.98	-	42.65	28.05

Seleccionamos al Acido Acético, ya que como encontramos en la literatura es el disolvente utilizado en algunas reacciones de oxidación, aquí vemos que presentó los mejores resultados además de presentar en gran cantidad a un intermediario importante como el ácido 2-hidroximetil-benzoico., también el Acetonitrilo presentó un compuesto que puede presentar otra vía para la oxidación del o-xileno; sus estructuras son presentadas en la tabla 3-12.

Al aumentar la cantidad de Acido Acético al doble (25 ml) obtuvimos los siguientes resultados:

Disolvente	Acido o-Toluico	Acido Ftálico	Acido 2-Hidroximetil-Benzoico	Otros
Ac. Acético	33.34	18.48	6.11	41.86

Aquí vemos que el ácido Ftálico se encuentra en mayor proporción, por lo cual seguimos trabajando en este sistema.

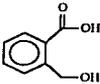
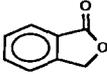
Nombre	Estructura
Acido 2-Hidroximetil-Benzoico	
Isobenzofuranona	

Tabla 3-12. Intermediarios de reacción.

3.5.5. TIEMPO DE REACCION

Al probar los disolventes se encontró que muchos de los productos de la reacción eran intermediarios de la misma, por lo que se puso como variable al tiempo de reacción, para probarlo se realizaron las siguientes pruebas aumentando al doble la cantidad del disolvente que mejores resultados presentó con el objeto de minimizar la evaporación del mismo.

	Mol %	Mol	Cantidad
o-Xileno	100	10×10^{-3}	1.23 ml
Co(AcAc)₂	0.5	5×10^{-5}	12 mg
NHPI	20	2×10^{-3}	326 mg
Ac. Acético	---	---	25 ml

Estas reacciones se realizaron a 12, 24 y 48 horas, a reflujo en el mismo equipo de la figura 3-1 y siguiendo el mismo procedimiento que las reacciones anteriores.

RESULTADOS

Tabla 3-13. Variación del Tiempo de reacción.

Tiempo de Reacción	% Productos				
	Ac. Toluico	Ac. Ftálico	Acido 2-Hidroximetil-Benzoico	Aldehído	Otros
12	3.84	3.30	---	57.6	
24	33.34	18.48	6.11	---	41.86
48	46.60	14.94	11.63	---	

En esta sección realizamos varias reacciones a 48 horas ya que se presentaba una disminución en la producción del ácido Ftálico, que era diferente a lo que se esperaba, la disminución presentada en la tabla 3-13 es un promedio de las tendencias obtenidas, es por esta razón que seguimos manejando el mismo sistema a 24 hrs.

3.5.6. VARIACION DE LOS CATALIZADORES

Ahora, se sabe la concentración de NHPI, y también que usando el Acido Acético como disolvente se obtienen los mejores resultados, (al igual que llevando la reacción a 24 horas), se propusieron las reacciones de la tabla 3 – 14 usando diferentes catalizadores^a.

^a En las reacciones siguientes se mantendrá fija la cantidad de NHPI así como la cantidad del sustrato y del disolvente.

Tabla 3-14. Reacciones con distintos catalizadores.

	Reacción 1		Reacción 2		Reacción 3		Reacción 4	
	Mol %	Cantidad (mg)						
Co(AcAc) ₂	---	---	---	---	---	---	0.25	7
Co(AcAc) ₃	---	---	0.25	9	0.5	18	0.25	9
Mn(AcAc) ₂	---	---	---	---	---	---	---	---
Sm(AcAc) ₃	---	---	---	---	---	---	---	---
*Mn(AcO) ₃	0.5	12	0.25	6	---	---	---	---

	Reacción 5		Reacción 6		Reacción 7		Reacción 8	
	Mol %	Cantidad (mg)						
Co(AcAc) ₂	0.25	7	---	---	0.5	14	---	---
Co(AcAc) ₃	---	---	0.25	9	---	---	---	---
Mn(AcAc) ₂	0.25	9	0.25	9	---	---	0.5	18
Sm(AcAc) ₃	---	---	---	---	---	---	---	---
*Mn(AcO) ₃	---	---	---	---	---	---	---	---

	Reacción 9		Reacción 10	
	Mol %	Cantidad (mg)	Mol %	Cantidad (mg)
Co(AcAc) ₂	0.166	4.5	---	---
Co(AcAc) ₃	---	---	---	---
Mn(AcAc) ₂	0.166	5.8	---	---
Sm(AcAc) ₃	0.166	7.5	0.5	23
*Mn(AcO) ₃	---	---	---	---

* Mn(AcO)₃·2H₂O

En estas reacciones se mantuvo el total de mol% en la mezcla de catalizadores complementarios en 0.5, además se adicionó un precalentamiento al oxígeno que es burbujeadado a la reacción, ya que al aumentar la temperatura se favorece la difusión del oxígeno en la solución, provocando así un amplio contacto entre éste y los reactivos, favoreciendo por consiguiente la reacción (el esquema del equipo esta representado en la figura 3-2).

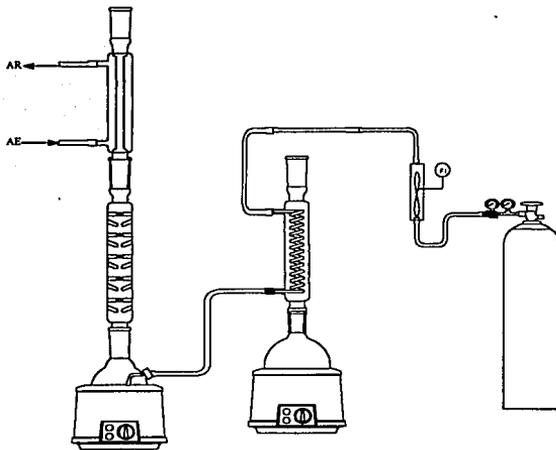


Figura 3-3. Este equipo presenta un precalentamiento de oxígeno con vapor de agua a presión atmosférica.

RESULTADOS

En la tabla 3-15 se muestran los resultados de la variación de los catalizadores, se observaron mejores resultados en la combinación de Acetilacetatos de Co(II) y Mn(III); un resultado menos favorable pero importante es observado en la combinación de estos últimos con Acetilacetato de Samario(III).

Tabla 3-15. Productos de la variación y combinación de los catalizadores.

Reacción	Catalizadores	Ac. o-Toluico	Ac. Ftálico	Isobenzofuranona	Otros
1	Mn(AcO) ₃	---	---	---	
2	Co(II) + Mn(AcO) ₃	0.66	0.93	---	98.41
3	Co(III)	28.84	1.180	---	69.98
4	Co(II) + Co(III)	20.43	14.36	---	65.21
5	Co(II) + Mn(III)	39.27	33.66	---	27.07
6	Co(III) + Mn(III)	27.88	31.34	---	40.78
7	Co(II)	33.34	17.48	---	49.17
8	Mn(III)	---	---	---	
9	Sm(III) + Co(II) + Mn(III)	7.68	30.74	23.53	37.05
10	Sm(III) ₃				

- Los iones de Co(II y III), Mn(III) y Sm(III) son sales de acetilacetato (AcAc).
- El Acetato de Manganeso está tetrahidratado (Mn(AcO)₃·2H₂O).

El sistema que presentó mejores resultados, como se puede observar, es el de la reacción 5 ya que presenta mayor selectividad al tener un 72.93 % de productos deseados, además de los productos no deseados tenemos un 11 % de ácido 2-Hidroximetil-Benzoico (intermediario de la reacción), y con una conversión del 98% del o-Xileno.

La reacción 9 presentó una buena selectividad, es decir, sólo se obtuvo al ácido Ftálico en buena proporción; además presentó también en gran cantidad a la Isobenzofuranona (intermediario de reacción); con esto se tienen dos buenos sistemas para continuar, ambos requieren de afinar porcentajes de los promotores, por lo que las siguientes reacciones fueron divididas en dos secciones:

- 1) El sistema de $Mn(AcAc)_3$ y $Co(AcAc)_2$.
- 2) El sistema de $Mn(AcAc)_3$, $Co(AcAc)_2$ y $Sm(AcAc)_3$.

3.5.7. CONCENTRACION TOTAL DE LOS CATALIZADORES

Las reacciones siguientes fueron propuesta para evaluar ambos sistemas mencionados en la sección anterior; en ambos se modificó la concentración total de los catalizadores. Las reacciones de la tabla 3-16 muestran el sistema de $Co(AcAc)_2$ y $Mn(AcAc)_3$ y en las reacciones de la tabla 3-17 se observa el sistema ternario $Co(AcAc)_2$, $Mn(AcAc)_3$ y $Sm(AcAc)_3$.

Tabla 3 -16 . Reacciones con Acetilacetatos de Manganeso(III) y Cobalto(II) como promotores catalíticos⁸.

	Reacción 1		Reacción 2		Reacción 3		Reacción 4	
	Mol %	Cantidad (mg)						
$Co(AcAc)_2$	0.15	4	0.5	14	0.75	20	1.0	28
$Mn(AcAc)_3$	0.15	6	0.5	18	0.75	27	1.0	36

Reacción 5		
	Mol %	Cantidad (mg)
$Co(AcAc)_2$	1.5	40
$Mn(AcAc)_3$	1.5	54

Tabla 3 - 17. Reacciones con Acetilacetatos de Samario, Cobalto y Manganeso como catalizadores.

	Reacción 1		Reacción 2		Reacción 3		Reacción 4	
	Mol%	Cantidad (mg)						
Co(AcAc)₂	0.083	2.21	0.166	4.42	0.25	6.63	0.333	8.84
Mn(AcAc)₃	0.083	3.026	0.166	6.052	0.25	9.078	0.333	12.104
Sm(AcAc)₃	0.083	3.73	0.166	7.46	0.25	11.19	0.333	14.92

	Reacción 5		Reacción 6		Reacción 7		Reacción 8	
	Mol%	Cantidad (mg)						
Co(AcAc)₂	0.416	11.05	0.5	13.26	0.583	15.47	0.667	17.68
Mn(AcAc)₃	0.416	15.13	0.5	18.156	0.583	21.182	0.667	24.208
Sm(AcAc)₃	0.416	18.65	0.5	22.38	0.583	26.11	0.667	29.84

	Reacción 9		Reacción 10		Reacción 11	
	Mol%	Cantidad (mg)	Mol%	Cantidad (mg)	Mol%	Cantidad (mg)
Co(AcAc)₂	0.75	19.89	0.917	24.31	1.00	26.52
Mn(AcAc)₃	0.75	27.234	0.917	33.286	1.00	36.312
Sm(AcAc)₃	0.75	33.57	0.917	41.03	1.00	44.76

RESULTADOS

Los resultados del sistema Co-Mn (como Acetilacetatos) son presentados en la tabla 3-18 listando la suma de la proporción utilizada en las reacciones. En esta tabla se puede observar que

^p Estas reacciones se mencionarán más adelante por el total en mol%, así la reacción 1 será la reacción a 0.3 mol% de mezcla de catalizadores.

los mejores resultados se obtienen en 2 mol % de mezcla de promotores, las reacciones mejoran al aumentar la cantidad de promotor catalítico.

Los resultados del sistema Co^{2+} - Mn^{3+} - Sm^{3+} (como Acetilacetatonatos) son presentados en la tabla 3-19. Los mejores resultados de este sistema fueron los de la reacción 7 que corresponde a 1.75 mol % de mezcla de los promotores catalíticos, esta reacción presentó una conversión de 99% de o-xileno produciendo 50.24 % del ácido Ftálico, 17.63 % de ácido o-Toluico y 15.97 % del ácido 2-Hidroximetil-Benzoico.

Tabla 3-18. Productos del sistema $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ - $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$.

Reacción	Mol % de mezcla	% Productos			
		Ac. Ftálico	Ac. o-Toluico	Acido 2-Hidroximetil-Benzoico	Otros
1	0.5	33.66	39.27	11.0	27.07
2	1.0	34.29	13.77	12.56	39.35
3	2.0	43.27	36.71	17.76	2.25
4	3.0	40.85	39.15	16.46	3.53

Gráfica 3 - 3. Productos del sistema $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ y $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$.

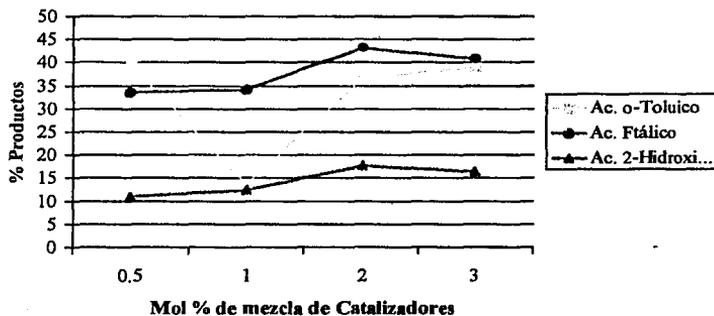


Tabla 3-19. Productos del sistema $\text{Co}(\text{AcAc})_2$, $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$ y $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$.

Reacción	% Productos					
	Mol % de mezcla	Acido Ftálico	Acido o-Toluico	Acido 2-Hidroxiometil -Benzoico	Isobenzofuranona	Otros
1	0.25	7.38	---	14.81	---	77.81
2	0.5	30.74	7.68	---	23.53	37.05
3	0.75	42.99	---	6.72	15.20	35.09
4	0.9	17.45	73.44	7.07	1.03	1.01
5	1.0	22.69	66.39	8.92	---	2.0
6	1.25	25.17	64.06	9.86	---	0.91
7	1.5	30.98	51.77	14.45	---	2.781
8	1.75	50.24	17.63	15.97	---	16.16
9	2.0	35.94	37.46	14.21	---	12.38
10	2.5	30.83	35.49	20.90	---	12.78
11	2.75	35.83	2.75	17.60	---	10.02

3.5.8. VARIACION DE LAS PROPORCIONES DE LOS CATALIZADORES

Se encontró que en las reacciones con $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ y $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$ con 2.0 mol % de mezcla de los catalizadores se obtiene la mayor producción del diácido, es así como se procedió a variar las cantidades entre sí (de los catalizadores complementarios) para afinar a mayor detalle las concentraciones más adecuadas para este proceso. Las reacciones mostradas en la tabla 3-20, muestra sólo las cantidades de $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ y $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$, ya que para estas reacciones se utilizó el mismo sistema descrito anteriormente.

Gráfica 3- 4. Productos del sistema $\text{Co}(\text{AcAc})_2$, $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$ y $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$.

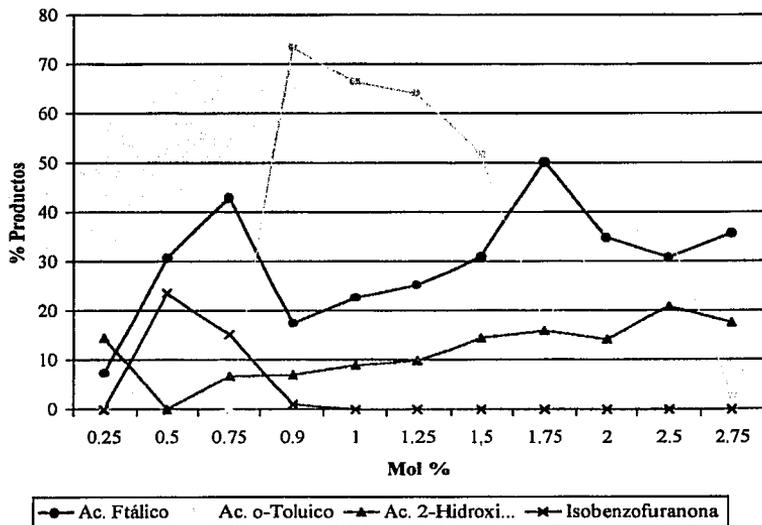


Tabla 3-20. Variación de las proporciones de las sales.

Reacción	$\text{Co}(\text{AcAc})_2$	$\text{Mn}(\text{AcAc})_3$	$\text{Co}(\text{AcAc})_2$	$\text{Mn}(\text{AcAc})_3$
	Mol %	Mol %	Cantidad (mg)	Cantidad (mg)
1	1.75	0.25	46	9
2	1.5	0.5	40	19
3	1.25	0.75	34	28
4	1.0	1.0	28	36
5	0.75	1.25	20	46
6	0.5	1.5	14	55

Reacciones al 2 mol % de mezcla de los catalizadores.

RESULTADOS

Los resultados de estas reacciones son mostrados en la tabla 3-21. En los resultados se puede observar que al tener la misma cantidad en mol % de los catalizadores complementarios la producción del ácido Ftálico es la mayor, superando en un 300% la producción del diácido de lo publicado^{10,11}.

En estas reacciones se encontró que la proporción mas adecuada (con mejores resultados) es la de 1:1, por lo que en las reacciones con Samario (III) ya no se propuso la variación entre las proporciones de los catalizadores.

Tabla 3-21. Productos de la variación entre los Catalizadores complementarios.

Reacción	Mol %		% Productos			
	Co(II)*	Mn(III)*	Ac. Ftálico	Ac. o-Toluico	Ac. 2-Hidroxi metil...	Otros
1	1.75	0.25	---	---	---	---
2	1.5	0.5	10.86	42.78	17.11	29.24
3	1.25	0.75	13.16	24.79	12.11	48.94
4	1	1	43.27	36.71	17.76	2.25
5	0.75	1.25	14.05	39.27	2.019	44.56
6	0.5	1.5	-	No	Detectables	-

* Los iones metálicos como acetilacetonatos.

Por lo resultados de las tablas 3-19 y 3-21 se podrán proponer los sistemas que mejores resultados arrojaran, con las condiciones de reacción y equipo a utilizar. El siguiente capítulo se muestran estos sistemas y se analizan.

CAPITULO 4

ANALISIS DE RESULTADOS

4. ANALISIS DE RESULTADOS

En el capítulo 3 se presentaron las reacciones realizadas para mejorar el sistema de obtención del Anhídrido Ftálico, en este capítulo se presentan las mejores reacciones como sistemas óptimos, es decir, reacciones que mejoraron la producción del anhídrido en el sistema homogéneo, así como una interpretación de los resultados basada en la literatura consultada.

4.1. SISTEMAS OPTIMOS

Los mejores rendimientos presentados en el capítulo anterior involucran a los sistemas presentados, ambos con Acetilacetato de Cobalto(II) y Acetilacetato de Manganeso(III), pero con la diferencia de la presencia del Acetilacetato de Samario(III). Estos sistemas catalíticos reaccionan en condiciones similares en el equipo presentado en la figura 3-2.

4.1.1. SISTEMA COBALTO(II) – MANGANESO(III)

REACTIVOS

	Mol %	Mol	Cantidad
o-Xileno	100	10×10^{-3}	1.23 ml
Co(AcAc)₂	1	1×10^{-4}	28 mg
Mn(AcAc)₃	1	1×10^{-4}	36 mg
NHPI	20	2×10^{-3}	326 mg
Ac. Acético	-	-	25 ml

CONDICIONES

Temperatura	110° C
Tiempo	24 hrs
Flujo de O₂	130 ml/min
Presión	Atm.

PROCEDIMIENTO

1. Los reactivos son colocados en un matraz de bola con aditamento para burbujeo.
2. El matraz es colocado en un sistema similar al descrito gráficamente en la figura 3-2.
3. El sistema es puesto a las condiciones de reacción.
4. Al terminar la reacción, la solución es analizada en un Cromatógrafo de Gases.

La cantidad de productos obtenidos es:

Ac. o-Toluico	36.72 %
Ac. Ftálico	43.27 %

Acido 2-Hidroximetil Benzóico 17.76 %

4.1.2. SISTEMA COBALTO(II) – MANGANESO(III) – SAMARIO(III)

REACTIVOS

	Mol %	Mol	Cantidad
o-Xileno	100	10×10^{-3}	1.23 ml
Co(AcAc)₂	0.583	5.83×10^{-4}	15 mg
Mn(AcAc)₃	0.583	5.83×10^{-4}	21 mg
Sm(AcAc)₃	0.583	5.83×10^{-4}	26 mg
NHPI	20	2×10^{-3}	326 mg
Ac. Acético	---	---	25 ml

CONDICIONES

Temperatura	110° C
Tiempo	24 hrs
Flujo de O₂	130 ml/min
Presión	Atm

PROCEDIMIENTO

1. Los reactivos son colocados en un matraz de bola con aditamento para burbujeo.
2. El matraz es colocado en un sistema similar al descrito gráficamente en la figura 3-2.
3. El sistema es puesto a las condiciones de reacción.
4. Al terminar la reacción, la solución es analizada en un Cromatógrafo de Gases.

La reacción arrojó la siguientes cantidades de productos:

Ac. <i>o</i> -Toluico	17.63 %
Ac. Ftálico	50.24%
<u>Ac. 2-Hidroximetil Benzóico</u>	<u>15.97%</u>

Estos resultados superan en un 200% aproximadamente a lo reportado por Yasutaka Ishii^{10,11}. Los productos de reacción fueron analizados por Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas y los espectros mostraron subproductos, como ya se mostró en el capítulo anterior, por lo que se pueden proponer dos vías para la posible trayectoria de la reacción.

4.2. TRAYECTORIA DE LA REACCION

Con la información consultada en la bibliografía y observando los resultados surge la propuesta de dos vías para la trayectoria de la reacción. En las reacciones con el sistema de Cobalto(II) - Manganeso(III) se tiene como productos principales al monoácido, al diácido y al ácido Hidroximetil-benzóico, pero al agregar Samario(III) se promueve la esterificación de éste compuesto dando la Isobenzofuranona. Basándose en los anteriores resultados se puede proponer la siguiente trayectoria:

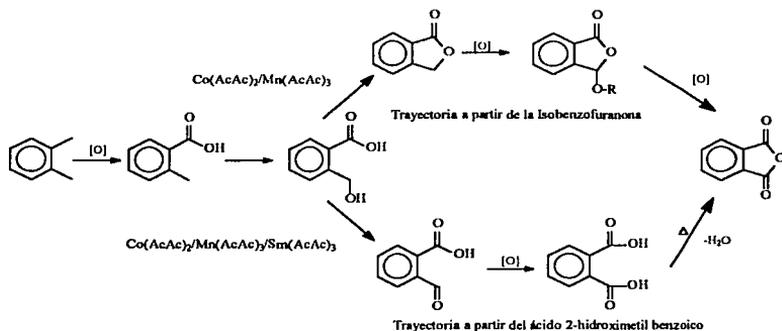
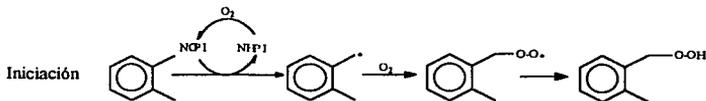


Figura 4-1. Posibles rutas de la reacción para la formación del Anhídrido Ftálico.

La trayectoria de la reacción sugerida en la figura 4-1 y 4-2 es iniciada por radicales libres, en estas figuras se muestran los esquemas de las posibles vías de reacción entre moléculas.



Esquema 1:

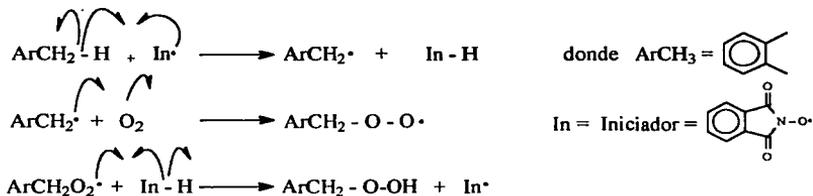


Figura 4-1. Iniciación de la reacción vía radicales libres.

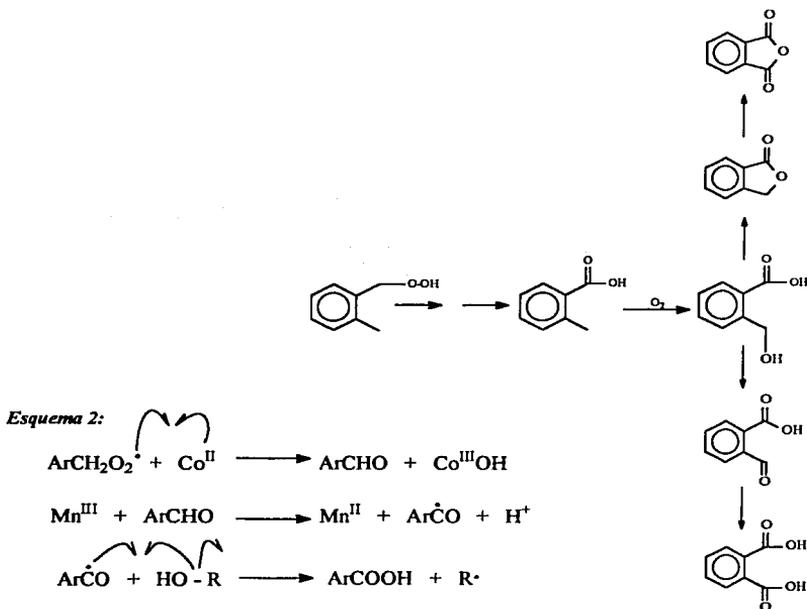


Figura 4-2. Posible propagación de la reacción.

La trayectoria de la reacción en la figura 4-2 se propuso en base a la existencia comprobada de radicales libres en el proceso¹⁰ (esto debido a la presencia de NHPI y O₂) y observando los subproductos obtenidos de la reacción.

Aunque todavía no es conocido el papel que juega el centro metálico, se sabe que el Cobalto(II) favorece la oxidación de uno de los grupos metilo en el orto-Xileno^{8,9}, esta acción evidentemente es potenciada por la presencia de Manganeso(III) y eventualmente de Samario(III) ambos iones con una oxofilia notable. La presencia de NHPI acentúa aún más las posibilidades de generación y transporte de electrones en el proceso, este último da como subproductos N-Oxifalimida (NOPI) y Ftalimida (PI) los cuales pueden estar involucrados en un proceso de óxido

– reducción favorecido por la presencia de iones metálicos (figura 4-3). Cuando se lleva a cabo la reacción sólo con NHPI no se detectan productos de la misma, asimismo en ausencia de NHPI pero en presencia de sales metálicas la transformación es despreciable.

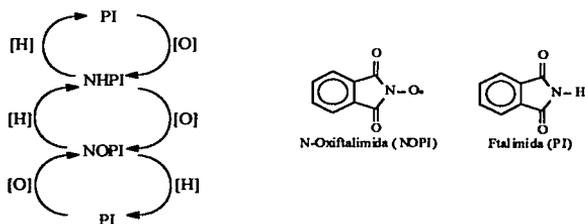


Figura 4-3. Participación del NHPI en el proceso.

CAPITULO 5
INTRODUCCION A UNA
PLANTA PILOTO

5. INTRODUCCION A UNA PLANTA PILOTO

5.1. GENERALIDADES DE PLANTAS PILOTO

5.1.1. CONCEPTO Y FUNCIÓN DE UNA PLANTA PILOTO

Existe duda de que los datos de comportamiento obtenidos de una planta de escala pequeña, correctamente diseñada y operada son siempre más exactos y confiables que los datos de escalamiento en un banco de laboratorio o derivados por cálculo de correlaciones generalizadas.

Una planta a escala pequeña, se emplea en Ingeniería Química para dos propósitos principales:

- a) Como precursora de la planta de producción industrial, la cual aún no se ha construido. En este caso, el equipo a escala pequeña se denomina "**Planta Piloto**", y su función principal es, suministrar los datos de diseño para la planta industrial, aunque también puede requerirse para producir pequeñas cantidades de un producto nuevo en prueba.
- b) Estudiar el comportamiento de una planta ya existente, en la cual la unidad pequeña, es una reproducción, es este caso, el equipo a escala pequeña se denomina "**modelo**" y su función principal; es exhibir los efectos del cambio en la forma o condiciones de operación más rápida y económicamente que sea posible por experimentos en el prototipo industrial.

Las funciones de "Planta Piloto", pertenecen al desarrollo del proceso; mientras que las del "modelo", de una planta ya existente pertenecen a estudio del proceso.

Una planta piloto, se considera una unidad de proceso relativamente pequeña, conteniendo todas las etapas principales del proceso; en el cual se requiere una investigación experimental.

Los experimentos en plantas piloto, son aún probablemente conducidos sobre los principios de prueba y error. Se ha escrito bastante acerca de diseño, operación y desarrollo de proceso de plantas piloto, pero el tratamiento ha sido descriptivo; más que cuantitativo, de esta manera la tendencia actual deberá de ser hacia mayor cálculo y menor experimento; debido a que los

experimentos en plantas piloto, son particularmente costosos y consumidores de tiempo; es posible reducir el número de pruebas a las requeridas, de tal manera obtener una información favorable, haciendo un buen diseño experimental y un análisis estadístico de resultados.

Generalmente es deseable que se diseñe una planta piloto, con algún tipo particular y tamaño de la unidad a escala industrial en mente y en esta forma la planta piloto puede considerarse como modelo de un prototipo imaginario.

5.1.2. DIMENSIONES

Tan pequeña como sea posible para obtener resultados de precisión deseada y suficiente para la evaluación adecuada.

Un experimento pequeño realizado con pocos gramos de material en el laboratorio, no será de mucha utilidad para dirigir los trabajos hacia un desarrollo a gran escala; pero no hay duda de que un experimento con unos pocos kilogramos, dará con mejor aproximación los datos requeridos.

Hay duda, de poder transferir cualquier proceso nuevo, directamente de escala laboratorio a escala industrial; probando que es necesaria una cantidad ilimitada de dinero para que el diseñador permita grandes factores de seguridad y el operador encuentre, si es necesario el costo de los problemas masivos que puedan presentarse.

5.1.3. PRINCIPIOS DE ESCALAMIENTO

Escalamiento : Es el traslado a diferentes tamaños de algún equipo de proceso, de acuerdo a diferentes tamaños de algún equipo de proceso, de acuerdo a las necesidades de capacidad y cantidad del producto deseado. Para tal efecto, es necesario considerar que no se trata de multiplicar por medio de un factor proporcional las variables del equipo, para encontrar el tamaño de este; pues no es tan sencillo, ya que no hay una variación directamente proporcional entre estas variables de diseño; si no encontrar una interrelación entre todas las variables.

La aplicación de la teoría del modelo de escalamiento de plantas químicas y procesos, está atrayendo la atención, ya que es bien sabido que los experimentos a escala pequeña no son siempre

una guía confiable para los resultados en gran escala. Algunas veces un proceso que es satisfactorio en planta piloto, crea problemas en la escala grande y ocasionalmente se encuentra lo contrario.

Como el enfoque de la teoría modelo es predecir estos efectos de escala y determinar las condiciones bajo las cuales el comportamiento de un modelo proporciona una confiable predicción del desempeño del prototipo.

Los métodos cuantitativos para correlacionar el comportamiento de modelos y sistemas a escala total han sido aplicados en otros campos de la ingeniería donde se requiere utilizar un análisis matemático complejo; aplicando a plantas químicas, estos métodos señalan la posibilidad de factores de mayor escalamiento, plantas piloto más pequeñas, baratas y resultados más dependientes.

Un investigador siempre formula sus resultados experimentales en términos de grupos adimensionales, en el que supone una regla de escalamiento. Para escalar un sistema particular, con el que ya se ha experimentado, no es necesario llegar al problema de la determinación o predicción de las propiedades físicas de las sustancias presentes y evaluación de los grupos adimensionales. Sólo es necesario extraer de la correlación adimensional la regla apropiada de escala y usarla directamente.

5.1.3.1. METODOS DE ESCALAMIENTO[†]

- a) **Geométrico** : Consiste en encontrar una relación común entre todas las dimensiones.
- b) **Dinámico** : Consiste en dar una relación constante de las fuerzas involucradas en el proceso y que están relacionadas con números adimensionales.
- c) **Cinemático** : Una relación constante de todas las velocidades.

[†] En mayor detalle se muestran los fundamentos de escalamiento en el anexo I.

5.1.3.2. UTILIDAD DEL ESCALAMIENTO

El escalamiento es de gran importancia industrial ya que evita el uso de experimentos generalmente de tipo aleatorio, de las variables que involucran el proceso, los cuales repercuten en demasiado tiempo y costo.

5.2. GENERALIDADES PARA EL DISEÑO DE UNA PLANTA PILOTO

5.2.1. DESARROLLO DEL PROCESO

Para propósitos de diseño, una planta piloto es propiamente empleada para recabar información; tal que no pueda obtenerse por algún medio más barato o más rápido.

Al desarrollar un nuevo proceso químico, raramente es necesario reproducir el proceso completo en la escala de planta piloto con el fin de obtener los datos de diseño.

Los puntos de la planta que no pueden ser diseñados suficientemente cerca de experiencias pasadas, de principios conocidos, sobre las bases de los datos de laboratorio, necesitan llevarse a escala piloto. El Ingeniero Químico, diseña un proceso desarrollando un estudio preliminar de Ingeniería.

Los diagramas de flujo se preparan mostrando la cantidad de material y requerimientos de calor y potencia. En base a los resultados de laboratorio el proceso es desglosado en una serie de operaciones o procesos unitarios y es seleccionado un tipo de equipo para cada etapa.

Después de seleccionar el equipo que va a ser usado el Ingeniero Químico es capaz de anotar todos los datos cuantitativos necesarios para diseñar cada componente, los cuales incluirán balances de materia y calor, propiedades químicas, físicas y termodinámicas de materias primas, compuestos intermedios y productos finales, velocidad de reacción, coeficiente de transferencia de masa y calor, requerimientos de potencia, velocidad de corrosión etc. Los datos requeridos para cada parte del equipo pueden clasificarse en seis grupos :

- a) Datos útiles de experiencia pasada.
- b) Datos obtenidos en los reportes de laboratorio que puedan derivarse de ellos.

- c) Datos útiles de la literatura.
- d) Datos útiles que puedan aproximarse para propósitos de diseño por medio de relaciones termodinámicas, el teorema de los estados correspondientes o alguna de las muchas correlaciones empíricas que han aparecido en los últimos años.
- e) Datos que puedan obtenerse mediante investigación posterior en el laboratorio.
- f) Otros datos prácticos que se consideran necesarios para propósitos de diseño. La información sobre este punto solo puede determinarse en una planta piloto.

El estudio preliminar de Ingeniería, ocasionalmente puede sugerir que no todos los experimentos de escala piloto son necesarios. El o los procesos nuevos pueden realizarse completamente de operaciones unitarias estándar, las cuales son bien conocidas y la planta puede ser confiablemente diseñada solo de los datos de laboratorio.

Como una regla, una o dos operaciones críticas de los procesos nuevos, son seleccionados para un estudio en escala de planta piloto. Para obtener la máxima cantidad de información útil, el equipo requiere ser diseñado sobre principios correctos y operado bajo condiciones apropiadas.

Si fuera necesario desarrollar otras etapas en el proceso con el fin de suministrar material para las operaciones críticas o tratar con los productos, la planta para tales operaciones auxiliares no necesita ser diseñada especialmente para el propósito, pero puede consistir de cualquier utilidad general o equipo de tamaño improvisado que le ayude a ser útil.

Este equipo no requiere suministrar datos de diseño, para su contraparte en gran escala y así su eficiencia y comportamiento son relativamente importantes, aunque la información suplementaria útil frecuentemente puede obtenerse de ello. En pruebas de proceso continuo en escala piloto ; es algunas veces ventajoso conducir las etapas preliminares en un sistema batch, acumular bastante producto intermedio para permitir la operación continua, sobre aquella sección del proceso en la cual las operaciones son críticas y después someter el efluente a posterior tratamiento mediante procesos batch, con el fin de obtener el producto final. No siempre es necesario fijar una reproducción completa en miniatura, de la parte de la planta que va a ser estudiada.

Una planta piloto, no es probable que rinda la cantidad máxima de información a menos que los componentes críticos se diseñen y operen de acuerdo a la teoría del modelo.

La primera etapa es derivar los criterios de similitud, los cuales gobiernan las operaciones o procesos que van a ser estudiados a escala pequeña. Estos pueden obtenerse el análisis dimensional o de las ecuaciones diferenciales fundamentales del proceso. Un estudio de los criterios de la similitud revelaran las condiciones bajo las cuales el modelo debería probarse para que los resultados pueda simular aquellas que se obtuvieron bajo condiciones dada en la escala industrial. Además mostrará si hay probabilidad de ser efectos de escala apreciable, en este caso será necesario aplicar correcciones a los resultados de planta piloto, antes de que se usen para diseño de escala total.

Finalmente un estudio tal revelará, aquellos casos burdos en los cuales dos o mas criterios de similitud son incompatibles y donde consecuentemente no es posible igualar resultados a gran escala en un aparato pequeño con cualquier certeza. Aún, en estos casos los experimentos con una unidad a escala pequeña sobre un intervalo en condiciones suficientemente amplio puede dar información valiosa para el diseño de la planta en escala total.

El método más seguro de evaluación de los efectos de escala que permitan por incompatibilidad de criterios de similitud es escalar un proceso por etapas fáciles a través de dos o tres plantas piloto que aumenten de tamaño. Una sección graduada de plantas piloto es parte de la técnica tradicional del desarrollo de procesos, una técnica que es costosa y lenta.

5.2.2. ESTUDIO DEL PROCESO

Por estudio del proceso se entiende el examen y mejoramiento del proceso existente o la de la planta. El objetivo principal aquí es utilizar un modelo para determinar el efecto de las modificaciones en diseño o cambios mayores en las condiciones de operación sin incurrir en la dependencia o riesgo e hacer estos cambios en la escala grande.

Similarmente, un cambio mayor en las condiciones de operación que pudiera dañar una planta de producción, la teoría del modelo indica las condiciones necesarias para esta reproductibilidad. Un modelo trabajando, una planta de producción, puede proporcionar datos valiosos de avance sobre el efecto de los cambios propuestos en operación, por esta razones frecuente mantener una planta piloto patentada después de que su función original de desarrollo y proceso se ha completado. La planta piloto es útil para resolver problemas de último minuto, en el

caso de un proceso peligroso, tomando en cuenta las medidas de seguridad y puede proporcionar un entrenamiento básico para la producción de plantas operativas, finalmente cuando la planta en escala total se construye y se pone en operación, la planta piloto llega a ser un modelo de trabajo donde las características del proceso pueden estudiarse posteriormente a un costo relativamente bajo.

5.2.3 CAPACIDAD DE LA PLANTA

La capacidad de la planta piloto quedo definida en cuanto a su utilidad; lo que a una planta comercial se refiere la capacidad está determinada por un estudio de factibilidad, el cual consta de recopilar datos acerca del mercado, esto se logra revisando una muestra que represente cuando menos el 80% del mismo, de modo que permita tener la seguridad de:

- a) A que tipo de mercado se venderá Nacional o Extranjero.
- b) A quién, específicamente, y cuanto se le va a vender
- c) A qué precio y
- d) En qué condiciones; no sólo de valores, sino de especificación del producto, tiempo de entrega y forma (envase, empaque o granel, etc.).

Sin embargo, esta capacidad se puede alcanzar de diferentes formas y tiempos.

- 1) La planta puede diseñarse para trabajar un turno (8 horas) por día, a menos que se trate de un proceso continuo que no permita esta suposición.
- 2) La planta puede trabajar dos turnos (16 horas).
- 3) La planta puede trabajar 3 turnos (24 horas) y descansar el domingo.
- 4) La planta puede trabajar 3 turnos (24 horas), 7 días a la semana y 330 días al año.

Si trabaja un turno se requerirá un equipo tres veces más grande que si trabaja tres turnos. Esto significa mayor inversión pero menos mano de obra directa e indirecta y la misma mano de

obra en ventas y administración. Si trabaja tres turnos y siete días a la semana requerirá menos equipo, lo que representa menos inversión de capital pero cuatro veces la mano de obra.

Estas consideraciones son planeadas para hacer el estudio de factibilidad; si, por ejemplo, se construye una planta para trabajo continuo, no existe la posibilidad de ampliación de la producción en la misma planta. En cambio bajo, cualquiera de las otras posibilidades es absolutamente real al ampliar un turno de trabajo, sin inversión real.

Con este estudio se pretende dar la capacidad de la planta con miras a expansión, afectando directamente al tamaño del terreno en vías de adquisición.

5.2.4. BASES DE DISEÑO

5.2.4.1. DEFINICIONES

Bases de diseño es el nombre con el que se denomina al documento de ingeniería que contiene la información técnica necesaria para llevar a cabo el diseño de una planta. Incluye información tal como la capacidad, rendimiento, flexibilidad, especificaciones y condiciones de alimentaciones y productos, además de incluir información útil para desarrollar la ingeniería básica y de detalle entre los que se encuentran la localización de la planta, condiciones climatológicas de la zona, disponibilidad de servicios auxiliares, requerimientos de instalaciones de almacenamiento, tratamiento de efluentes, seguridad industrial y otros.

Su elaboración está basada en un cuestionario que la compañía favorecida o licenciadora para realizar el proyecto, turna a la compañía cliente para que ésta a su vez especifique las necesidades y lineamientos particulares del proyecto. Al contener estos lineamientos y especificaciones del proceso, el documento de bases de diseño sirve como punto de partida para establecer las garantías que la compañía licenciadora debe ofrecer al cliente, estas garantías pueden cubrir entre otros aspectos, la capacidad de la planta, las especificaciones de los productos, los rendimientos, la flexibilidad de la planta, etc.

Por otra parte este documento es útil para el licenciador, ya que como responsable de que el proceso resulte satisfactorio, deberá vigilar que la operación de la planta se lleve a cabo siguiendo

estrictamente las instrucciones del cliente y que se cumplan todas las condiciones operacionales, tales como, carga a la planta o calidad y cantidad de los servicios auxiliares.

De todo lo anterior se desprende que además de fijar lo requerimientos del proceso, es un documento que puede ser útil desde el punto de vista legal.

5.2.4.2 INFORMACIÓN CONTENIDA EN EL DOCUMENTO DE BASES DE DISEÑO

El documento de bases de diseño contiene información indispensable para los especialistas dedicados al diseño del proceso, además de otros documentos y planos importantes. En forma generalizada esta información comprende los siguientes rubros:

- 1) **Generalidades.** En este punto se deberán describir en forma general la función de la planta y el tipo de proceso empleado.
- 2) **Capacidad, rendimiento y flexibilidad.** En este caso deberán reportarse factor de servicio y capacidad. El factor de servicio nos indica el tiempo que operará una planta, algunas compañías tienen la política de operar sus plantas once meses y utilizar el mes restante para darle mantenimiento lo que equivale a tener un factor de servicio de 0.9, otras compañías requieren que sus plantas operen más tiempo y esto requiere de diseños muy cuidadosos y con alta flexibilidad para permitir que la planta opere todo el año lo que equivale a tener un factor de servicio de 1. Existen casos especiales en los cuales por la demanda de producto en el mercado, la planta requiere operar menos tiempo, lo cual nos lleva a tener factores de servicio bajos. Capacidad: en este inciso es importante indicar la capacidad normal, la de diseño y la mínima que tendrá la planta.
- 3) **Especificaciones de las alimentaciones.** Aquí se deberá enlistar las diferentes cargas a la planta, indicando para cada una de ellas el flujo y las composiciones, la temperatura, etc. El sistema de unidades a usar se debe procurar que sea lo más homogéneo posible.
- 4) **Especificaciones de los productos.** Se deben indicar las especificaciones de cada una de las líneas de los productos de la planta
- 5) **Condiciones de las alimentaciones a la planta en límites de batería.** Se reportan para cada una

de las alimentaciones de la planta: su procedencia, su estado físico, la presión máxima, normal y mínima, la temperatura máxima, normal y mínima y la forma de recibo, ya sea por tubería, cilindros, carros tanque u otro.

- 6) **Condiciones de los productos en límites de batería.** En este punto se deberán reportar en forma de lista para cada uno de los productos en límites de batería: su destino, su estado físico, la presión máxima normal y mínima, la temperatura máxima, normal y mínima y la forma de recibo ya sea por tubería, cilindros, carros tanque, auto-tanques u otros.
- 7) **Información de servicios auxiliares del proceso.** Se reportan todos los datos correspondientes a Servicios Auxiliares, entre otros:
- 8) **El agua de enfriamiento.** Se deberán indicar las condiciones de suministro (presión y temperatura) y de retorno (presión mínima y temperatura máxima) en límites de batería se deberán especificar también la disponibilidad y fuente de suministro.
- 9) **Vapor.** Se deberán especificar el nivel, la disponibilidad, las condiciones de suministro y de retorno (presión y temperatura) de acuerdo a su uso, especificar si es vapor de calentamiento, vapor motriz o vapor de proceso, indicar si se va a generar dentro de la planta o de límites de batería e indicar si retornará como condensado o vapor.
- 10) **Agua tratada.** Indicar las condiciones de suministro del agua (presión y temperatura) y especificar si se obtendrá de la planta o de límites de batería
- 11) **Combustible.** Indicar su estado físico (si es gaseoso o líquido), se deberá reportar la composición, la presión y la temperatura en límites de batería y el poder calorífico bajo.
- 12) **Refrigerante.** Especificar composición, características y la presión y temperatura como condiciones de suministro.
- 13) **Gas inerte.** Se debe indicar composición, presión, temperatura y si se va a generar en la planta o en límites de batería.
- 14) **Suministro eléctrico.** Indicar el voltaje, frecuencia y número de fases.
- 15) **Aire de planta.** Especificar si se va a generar en planta o en límites de batería, así como el flujo y la presión.
- 16) **Aire de instrumentos.** Especificar si se va a generar en planta o en límites de batería así como el flujo, la presión y la humedad.

5.2.4. DESCRIPCIÓN Y CONTENIDO DE DIAGRAMAS

5.2.4.1. DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESOS

El diagrama de flujo de proceso es un documento fundamental de la Ingeniería básica del proceso, que consiste en la representación gráfica y objetiva de la información más relevante del mismo como lo es, las entradas y salidas de materia y energía, la secuencia de flujo en el proceso, las características básicas del equipo y los controles principales de una manera clara y sencilla.

Este documento está diseñado para proporcionar información a las distintas especialidades de ingeniería (básica, de detalle y de proyecto) así como a los fraccionarios de la compañía de la ingeniería y compañía cliente y a los ingenieros de operación de la planta, entre otros.

Aunque el contenido del diagrama de flujo de proceso depende de las políticas de la compañía de ingeniería que lo emite, podemos establecer como contenido típico de este diagrama lo siguiente:

- a) Identificación del proyecto y de la planta o sección representada, localización de la planta, nombre del cliente, edición del diagrama y firmas de aprobación interna y del cliente.
- b) Representación esquemática de los equipos principales de proceso (de acuerdo a los estándares de dibujo) y a las corrientes que los unen, indicando la dirección de flujo por medio de flechas, en general se prefiere que los equipos queden mostrados de izquierda a derecha de acuerdo con su secuencia de aparición en el proceso.
- c) Procedencia de las alimentaciones y destino de los productos de proceso, mostrados en recuadros en la parte inferior del esquema, de donde parten o a donde llegan las líneas de las corrientes, en estos recuadros debe indicarse tanto la procedencia o destino físico como la clave del diagrama de donde proviene o donde se dirige la corriente.
- d) Balance de materia y energía, indicando para las alimentaciones, productos y corrientes principales del proceso, flujo, composición, propiedades básicas y condiciones de temperatura y presión para su integración deberán identificarse en las líneas de proceso mediante un número dentro de un rombo (número de la corriente).

- e) Características básicas del equipo de proceso, indicando, para cada equipo, la clave, el nombre del servicio, el número de unidades y las dimensiones básicas como son la carga térmica para calentadores y cambiadores de calor o el diámetro y la altura o longitud tangente-tangente para torres y recipientes; capacidad y carga para bombas y potencia para compresores.
- f) Representación esquemática de los controles básicos del proceso, indicando solamente su tipo.
- g) Condiciones de operación en los puntos principales del proceso, en general la presión y la temperatura de todas las líneas de proceso y de cada recipiente.
- h) Identificación de los servicios auxiliares utilizados en los distintos equipos del proceso, se deberá indicar flujo y calidad del vapor de calentamiento, tipo de agua de enfriamiento y su temperatura.

El requerimiento principal del diagrama de flujo de proceso es que la información arriba indicada sea presentada en forma clara y completa, fácil de emplear y de interpretar, con el fin de evitar confusiones y retrasos en su manejo.

Dado el carácter dinámico del desarrollo de los proyectos, es necesario que el diagrama de flujo de proceso sea emitido en varias ediciones, en cada una de las cuales se incorpora al mismo toda la información disponible hasta ese momento y se distribuye para su utilización en las distintas especialidades de ingeniería. Usualmente las revisiones que se emiten del diagrama de flujo de proceso son:

- a) Edición preliminar: Incluye los puntos a, b, c, f, g y h del contenido y la clave del servicio de los equipos de proceso del punto E, en esta edición queda pendiente la inclusión del balance de materia y de las características y dimensiones de los equipos.
- b) Edición para aprobación: se incluyen ya el balance de materia del proceso y algunas características del equipo tales como cargas térmicas de calentadores y cambiadores de calor, esta edición es revisada en forma interna en una junta de depuración, esta edición es enviada al cliente para su revisión y aprobación.
- c) Edición aprobada para diseño: Se anexan los comentarios del cliente aceptados por la compañía de ingeniería y cualquier información que haya sido generada hasta el momento de la emisión.

- d) Edición aprobada para construcción: Incluirá toda la información indicada en la sección de contenido, en caso de que se produzca una modificación en el proyecto después de que se ha emitido la edición aprobada para construcción, la edición correspondiente se identifica por el número de revisión y las modificaciones realizadas se presentan en una lista de cambios identificados por los números de revisión.

5.2.5.2. DIAGRAMA DE TUBERÍA E INSTRUMENTOS

Una vez que fueron superadas las primeras etapas del estudio y desarrollo de un proyecto y se contemplaron los cálculos en el diagrama de proceso, se requerirá del diseño mecánico de flujo o diagrama de tuberías e instrumentos (DTI). Este diagrama se genera a partir del diagrama de flujo de proceso cuya información se ha desarrollado para convertirse en un diagrama constructivo que contendrá todos los elementos a considerar en la ingeniería de detalle.

Para reflejar adecuadamente la información requerida en este diagrama es necesario entender su uso, en un bufete de ingeniería, el diagrama mecánico de flujo es la fuente de información de todos los grupos de diseño entre los que destacan diseño eléctrico, diseño de tuberías, diseño de estructuras, diseño civil, instrumentación, equipo de bombeo, etc., por lo tanto es esencial la estandarización para evitar confusiones generadas de omitir información esencial o presentar datos innecesarios.

El diagrama mecánico de flujo se muestran todos los equipos de proceso incluyendo repuestos o relevos usando esquemas que se asemejen lo más posible al equipo real, permitiendo la visualización por parte de los usuarios del diagrama.

Por lo general se emplean vistas sencillas de elevación y las boquillas de los equipos se localizan en la posición relativa apropiada. No es aconsejable realizar estos diagramas a escala puesto que los equipos más pequeños serían reducidos a tamaños indebidos. Sin embargo, se recomienda conservar cierta proporción en las diferencias relativas de tamaños, a continuación presentamos algunas recomendaciones para la presentación de los elementos que componen el DTI.

5.2.5.3. REPRESENTACION DE EQUIPOS

La representación esquemática de los equipos es una continuación de los empleados en el diagrama de proceso, las diferencias esenciales se basan en indicar los detalles mecánicos y de instrumentación que deberán considerarse para la elaboración de diagramas de ingeniería de detalle y posteriormente en construcción. Adyacente a cada equipo se debe proporcionar cierta información esencial como lo es su notación o clave de identificación (TAG), numeración individual y la información de proceso. A continuación se presenta una tabla de recomendaciones que ayudarán a cumplir con lo indicado anteriormente:

INFORMACION REQUERIDA PARA LOS DIFERENTES EQUIPOS DE PROCESO		
EQUIPO	NOTACION EN CLAVE	INFORMACION DE PROCESO
Compresores	GB	Servicio
		Número de pasos
		Condiciones a succión y descarga
		BHP (potencia al freno)
		Capacidad en pies ³ estándar por minuto (SCFM)
Bombas	GA	Servicio
		Tamaño y tipo
		Fluido
		Temperatura de la bomba
		Densidad a T bomba
		Gal/min de diseño a T bomba
Cabezal neto de succión positiva (NPSH)		

Recipientes	FA	Servicio
		Diámetro, altura, espesor
		Características especiales, revestimientos.
		Condiciones de diseño
		Condición de operación.
Intercambiadores	EA	Servicio
		Presión diferencial a través de coraza y tubos
		Area de transferencia de calor
		Capacidad en servicio, BTU/hr
		Condiciones de diseño
Reactor	DC	Servicio
		Volumen o capacidad
		Condiciones de diseño
		Condiciones de operación
		Características especiales
Torres	DA	Servicio
		Diámetro, altura, espesor
		Condiciones de diseño
		Condiciones de operación
		Número de etapas

5.2.5.4. NUMERACION

Un sistema típicamente usado consiste en dividir en áreas o secciones a la unidad de proceso mediante un número, emplear las claves del equipo y numerar de acuerdo al flujo en el diagrama de proceso, en caso de que un equipo tenga un repuesto idéntico se emplean letras para diferenciarlos entre sí.

5.2.5.5. REPRESENTACION DE TUBERIAS Y VALVULAS

En los diagramas de tubería e instrumentación se muestran todas las líneas de proceso y líneas de servicio para los equipos de proceso. A menudo las líneas del proceso principal se dibujan más gruesas a manera de que la secuencia del flujo sea más evidente.

Las líneas de los diferentes servicios se dibujan usando los símbolos que nos permiten una fácil diferenciación, las flechas se usan para ayudar a seguir las rutas del flujo.

Todas las válvulas se indican incluyendo las de retención, pero las bridas y los accesorios no se muestran exceptuando las que directamente conectan a los equipos de proceso.

Dado que el diseñador de tuberías utiliza este diagrama como su principal fuente de información, deben suministrarse las especificaciones par las líneas de modo que cada una se conozcan el servicio, el tamaño, el material y espesor de tubería, clase de bridas y capacidad normal de válvulas y accesorios. Esta información puede ser proporcionada por medio de un sistema de numeración en el cual cada línea que va de un equipo a otro tiene un número individual que puede incluir la designación del área.

A continuación se presenta una tabla donde se indican las recomendaciones para la identificación y numeración de líneas

LETRAS QUE MUESTRAN LA IDENTIFICACIÓN DE SERVICIOS	
SERVICIO	LETRA(S)
Agua	A
Agua de enfriamiento	AE
Agua de retorno	AR
Aire de instrumentos	AI
Aire de planta	AP
Condensado de alta presión	CA
Condensado de baja presión	CB
Condensado de media presión	CM
Combustóleo	CO

Desfogue	D
Gas combustible	GC
Gas inerte	GI
Proceso	P
Vapor	V
Vapor de baja presión	VB
Vapor de alta presión	VA
Vapor de media presión	VM

NUMERO DE IDENTIFICACIÓN	Area y número de equipo	
MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN	A	Acero al carbón
	B, C, D	Aleación baja Cr, Mo
	K	Acero inoxidable
	HA	Monel
CAPACIDAD DE UNIONES	A	150#
	B	300#
	C	400#
	D	600#
	E	900#
	F	1500#

En el diagrama mecánico de flujo se debe mostrar toda la instrumentación para el control, registro e indicación de la operación de la planta, por lo general el diagrama de proceso, ya indica de manera esquemática la filosofía de la instrumentación, posteriormente, esta filosofía se desarrolla de manera constructiva y se plasma en el diagrama de tubería e instrumentación.

La sociedad norteamericana de instrumentos (Instruyent Society of America-I.S.A.), ha preparado un conjunto de símbolos estándar para los instrumentos, los cuales se presentan en la

norma ISA.S5.1 la cual "tiene por objeto el establecer un sistema uniforme para la representación de los instrumentos y sistemas usados para la medición y el control".

Por lo general el símbolo incluye la identificación basada en letras y el número del instrumento asociado a un circuito determinado.

Existen muchos métodos para lograr un buen arreglo. Las bombas pueden ser colocadas debajo de otro equipo o bien todo el equipo puede ser arreglado sobre la línea de una misma base, recomendaciones:

- 1) El diagrama para ser leído y entendido con facilidad no debe estar aglomerado
- 2) Para representar un proceso, con frecuencia se necesitan varios planos por separado.
- 3) Las líneas que pasan de un plano a otro se deben mantener a una misma altura a modo de que la continuación de la línea en la siguiente hoja pueda ser encontrada con facilidad.

5.3. PROPUESTA DE PROCESO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO FTALICO

El objetivo principal de este trabajo es la experimentación realizada en el laboratorio por tal motivo sólo se propondrán las características que se pueden señalar para que se tomen como guía en la realización del diseño de una planta piloto a detalle.

5.3.1 DESCRIPCION GENERAL DEL PROCESO

El proceso constará de cinco etapas:

- 1) Alimentación.
- 2) Reacción.
- 3) Tratamiento Térmico.
- 4) Enfriamiento.
- 5) Almacenamiento.
- 6) Separación.

- 1) **Alimentación.** Se contará para alimentar tanto al o-Xileno como al Ácido Acético con dos tanques de balance de los cuales serán extraídas las cantidades necesarias con bombas dosificadoras. Los catalizadores serán adicionados en forma manual en el reactor.
El oxígeno será precalentado a la temperatura de reacción, evitando un choque térmico y favorecer la difusión del gas en la solución, el oxígeno será alimentado por burbujeo por la parte inferior del reactor proveniente de un tanque comprimido regulándolo con una válvula de aguja.
- 2) **Reacción.** El proceso no se puede manejar de forma continua ya que el tiempo de reacción óptimo es elevado por lo que requeriría un reactor de un volumen elevado. Por esta razón la reacción se llevará a cabo en un reactor tipo Batch a presión atmosférica, a una temperatura de 110 °C, por un tiempo de 24 hrs y agitación permanente. El reactor contará con dos zonas: Zona de reacción a una temperatura de 110°C y Zona de Condensación a una temperatura de 7°C para evitar la pérdida de solvente.
- 3) **Tratamiento Térmico.** La carga del reactor será tratada térmicamente a una temperatura entre 230 – 300°C por un tiempo de retención de 10 – 24 hrs, este tratamiento tiene el fin de remover agua y subproductos no deseados.
- 4) **Enfriamiento.** La carga obtenida después del tratamiento térmico será enfriada a la temperatura requerida para la alimentación en la destilación.
- 5) **Almacenamiento.** Los productos obtenidos del tratamiento térmico serán almacenados en un tanque de balance, para asegurar la carga necesaria para llevar a cabo la destilación en forma continua.
- 6) **Separación.** La separación se llevará a cabo en una doble destilación a vacío; esto porque al disminuir la presión, los puntos de ebullición de los productos a separar disminuyen y se tendrá que aplicar un menor trabajo neto de separación (ver anexo II), separando en la primera los compuestos más volátiles que el Anhídrido Ftálico y en la segunda los menos volátiles. La temperatura de operación en ambas destilaciones esta en función de los subproductos de la reacción.

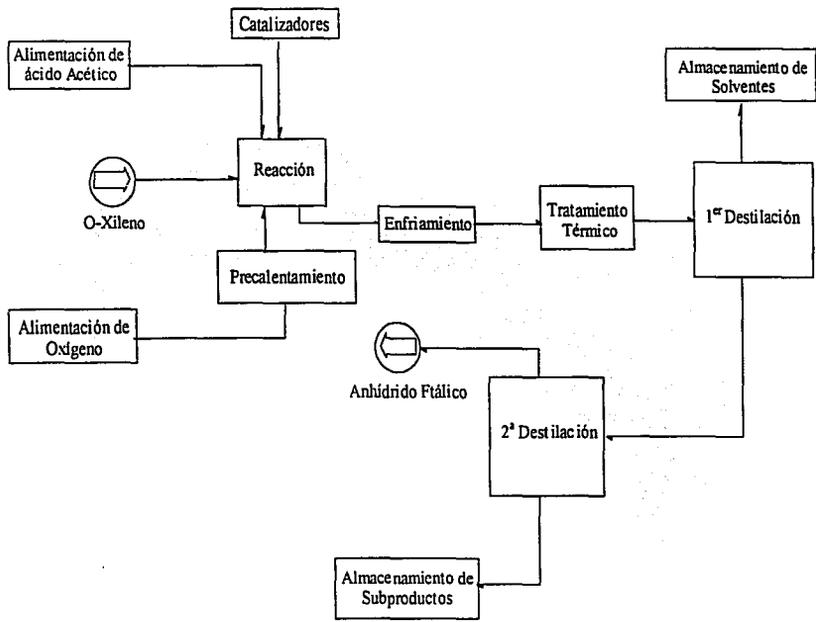
5.3.2. DIAGRAMA DE BLOQUES

El diagrama de Bloques del proceso propuesto es mostrado en la figura 5-1, página 89.

5.3.3. EDICIÓN PRELIMINAR DEL DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

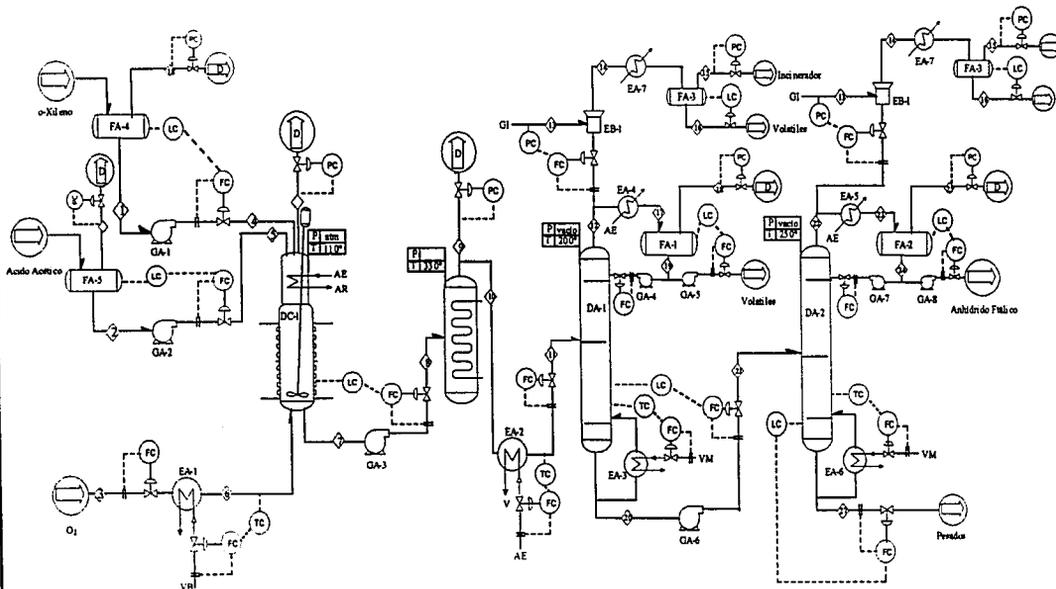
La edición preliminar del diagrama de flujo de procesos propuesto es mostrado en la figura 5-2, página 90.

Estos diagramas muestran únicamente la propuesta de una Planta Piloto donde se podrán hacer las pruebas necesarias para el escalamiento del proceso



Proceso:	Responsables:	Notas:	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO		
Anhídrido Ftálico	Reyna Luis José de Jesús		FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN		
Localización:	Sierra Luna Ramón Octavio		<i>DIAGRAMA DE BLOQUES</i>		
			Escala: SIN	Dibujo 001	Revisión:

DA-1	DA-2	DC-1	EA-1	EA-2	EA-3	EA-4	EA-5	EA-6	EA-7	EB-1
Destilador de ácido acético	Destilador de producto principal	Reactor Batch calentado con resistencia y con condensador	Calentador de Oxígeno	Enfriador de producto crudo	Subenfriador de fondos en DA-3	Condensador de fondos en DA-1	Condensador en dornos en DA-2	Refrigerador de fondos en DA-2	Condensador de sistema de vacío.	Eyector para reducir la presión en DA-1



FA-1	FA-2	FA-3	GA-1	GA-2	GA-3	GA-4	GA-5	GA-6	GA-7	GA-8
Tanque de condensado en DA-1	Tanque de condensado en DA-2	Tanque de condensado en sistema de vacío	Bomba dosificadora de o-Xileno	Bomba dosificadora de ácido Acético	Bomba de producto de reactor	Bomba de recirculación en DA-1	Bomba de producto de fondos en DA-1	Bomba de producto de fondos en DA-2	Bomba de recirculación en DA-2	Bomba de producto de fondos en DA-2

Proceso:	Responsables:	Notas:
Anhídrido Ftálico	Reyna Luis José de Jesús	
Localización:	Sierra Luna Ramón Octavio	

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILAN

EDICION PRELIMINAR DEL
DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESOS

Escala: SIN Dibujo 002 Revisión:

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En base a los objetivos planteados se puede concluir lo siguiente:

- ✓ Se logró mejorar la producción de Anhídrido Ftálico que se reporta en trabajos previos^{10,11} donde utilizaron 5mmol de o-Xileno que fueron puestos a reaccionar con oxígeno (1 atm) en presencia de NHPI (20 mol%) y $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ (0.5 mol%) en Acido Acético (12.5 ml) a 100°C, obteniendo un 99% de conversión donde el 23% es Acido Ftálico y el 71% es Acido Toluico. En este trabajo se reportó una conversión del 98% donde el 43.27% es de Acido Ftálico y el 36.71% es de Acido Toluico para el sistema donde tenemos 10 mmol de o-Xileno reaccionando con oxígeno (que es burbujeadado a 130 ml/min) en presencia de NHPI (20 mol%), $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ (1 mol%) y $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$ (1 mol%) en Acido Acético (25 ml) a 110°C. También se reportó que al agregar al sistema catalítico $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$ (variando las concentraciones de cada catalizador, excepto el NHPI, a 0.583 mol%) la producción del Acido Ftálico se eleva a 50.24% y el Acido Toluico disminuye a 17.63%.

Con estos resultados se observa que se ha superado en un 188 % para el sistema $\text{Co}(\text{AcAc})_2\text{-Mn}(\text{AcAc})_3$ y en un 218 % para el sistema $\text{Co}(\text{AcAc})_2\text{-Mn}(\text{AcAc})_3\text{-Sm}(\text{AcAc})_3$ la producción de Acido Ftálico reportada.

Estos valores son importantes para el laboratorio ya que se logró superar la producción del Acido Ftálico manipulando las variables de reacción, pero también estos valores son limitantes para su explotación a escala industrial, por esta razón se trata de elevar la producción introduciendo la destilación del producto para separarlo de los subproductos y poder agregarlos a la reacción nuevamente, y así elevar la producción a un rendimiento más redituable.

- ✓ En la introducción a una Planta Piloto con las condiciones de operación obtenidas en el laboratorio y el equipo utilizado se logró proponer el Diagrama de Bloques y el Diagrama de Flujo de Procesos de la oxidación catalítica, dejando claras bases para el diseño a detalle ya que se necesita complementar esta investigación con un conjunto de reacciones a nivel laboratorio que aporten datos que permitan conocer la tendencia de escalamiento, ya que como se ha

explicado no es sólo multiplicar por un factor todas las variables de un equipo para llevarlo a escala mayores, hay que conocer las tendencias de su escalamiento donde se pueda aplicar la teoría aquí reportada.

Queda así entonces este trabajo como guía de futuras investigaciones para la explotación industrial del proceso de obtención del Acido Ftálico a partir del o-Xileno por oxidación catalítica en fase homogénea, dependiendo a su vez de los datos que se obtengan de dicha planta piloto para saber si el proceso es rentable o no.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1) Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Ed. John Willey & sons, 4° edición. U.S.A. 1996. Vol. 18.
- 2) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5° edición. U.S.A. 1992. Vol. A-20.
- 3) Registry of toxic effects of Chemical Substances (Niosh; 1990). *Pro. Soc. Exp. Biol. Med.* 49 (1992) 471.
- 4) Wernfors, M. Nielsen, I. Est al. "Phthalic Anhydride – Induced Occupational Asthma". *Int. Arch. Allergy Appl. Immunol.* 79 (1986) 77-82.
- 5) INEGI. La Industria Química en México. Años 1993-1999. Petroquímica secundaria.
- 6) PEMEX. Anuario Estadístico (varios años).
- 7) Decelis, R. Evaluación de Proyectos. Costa Amic editores S.A. 2° edición. México, D.F. 1998.
- 8) N. Rosas, M. Morales, J. Gómez Lara. *Rev. Latinoamer. Quimi.*, 10, 125 (1979).
- 9) A. Cabrera, A. Pérez, N. Rosas, j. Gómez Lara. *Afinidad*, 431 (enero-febrero 1991) 55-59.
- 10) Y. Ishii. *J. Mol. Cataly.*, 117 (1997) 123-137.
- 11) Y. Ishii, T. Iwahama. *J. Org. Chem.* 1996, 61, 4520-4526.
- 12) M. Masui, S. Ozaki. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 479.
- 13) Whitten, R. Química Inorgánica. Ed. Limusa. México D.F. 1993.
- 14) Huheey, J. Inorganic Chemistry. Harper & Row Publishers, Tnc. 2° edición. New York, U.S.A. 1978.
- 15) Perry, R. Manual del Ingeniero Químico. McGraw-Hill. 6° edición. México, D.F. 1994. Vol. I.
- 16) Orndorff and D. J. *Pratt. Am. Chem. J.*, 47, 89 (1912).
- 17) Sheldon, R. & Kochi, J. Metal-catalyzed Oxidation of Organic Compounds. 1, 1981.
- 18) Houghton, R. P. Metal Complexes in Organic Chemistry. Cambridge University Press. 2° edición. Great Britain, 1979.
- 19) Lowenheim, F. Faith, Jeyes and Clark's Industrial Chemicals. 4° edición. U.S.A. 1975.
- 20) Martell, A. Chemistry of the Metal Chelate Compounds. Prentice Hall. U.S.A. 1956.

- 21) Process using Vanadium-based Catalysts, Oxidation of Aromatics to Phthalic Anhydride. Handbook of Catalist Manufactur. U.S.A. 1978. 398-406.
- 22) J. C. Zimmer. *Rhone – Progil*. Paris, Francia. 1979. 59, 71.
- 23) Phthalic Anhydride Process. *Hydrocarbon Processing*. Noviembre 1989. 107.
- 24) Maron, S. Fundamentos de Fisicoquímica. Ed. Limusa. México D.F. 1999.
- 25) Fessenden R. & J. Química Orgánica. Grupo Editorial Iberoamérica. México D.F. 1991.
- 26) Wade, L.G. Química Orgánica. Ed. Pearson Educación. 2- Edición. México D.F. 1993.
- 27) McMurry, J. Química Orgánica. Grupo Editorial Iberoamérica. México D.F. 1994.
- 28) Morrison, R. Química Orgánica. Ed. Addison – Wesco. 2ª Edición. México D.F. 1990.
- 29) Jordan, D. Chemical Pilot Plant Practice. Interscience publishers, Inc. New York, U.S.A. 1955.
- 30) Johnstone R. Pilot Plant's Design. Interscience publishers, Inc. New York, U.S.A. 1978.

PAGINAS CONSULTADAS EN INTERNET

Carboquímica: <http://www.udi.com.co>

IMIQ: <http://www.imiq.org/Icon99/memorias/trabajos/jt7/jt7-5.htm>

Primex: <http://www.primex.com.mx>

ANEXO I

ANEXO I**FUNDAMENTOS DE ESCALAMIENTO**

Después de la experimentación a nivel de laboratorio, durante el desarrollo de un proceso o de un producto, el siguiente paso es el escalamiento a plantas de producción de pequeña escala.

Una planta de producción de pequeña escala es un conjunto de equipos de proceso en los que se llevan a cabo experimentos con el fin de medir los efectos de el incremento en la escala de producción, y poder obtener así, una mayor cantidad de datos para el diseño de la planta comercial.

El empleo de plantas de pequeña escala en Ingeniería Química se hace con dos objetivos principales: hacer corridas preliminares a la producción comercial en una planta que aún no está construida. En este caso se obtienen datos útiles en el diseño último de la planta comercial. El segundo objetivo es investigar el comportamiento de la planta de la cual, la unidad pequeña es una reproducción.

Hay autores que definen el escalamiento como el arranque y operación exitosos de una planta comercial cuyo diseños y procedimientos de operación fueron generados parcialmente en base a experimentación y demostración a una escala menor de operación.

El calificativo de exitoso se refiere a que la producción se hace a la velocidad planeada, a los costos proyectados y con la calidad deseada. Este éxito se obtiene a través de real manejo de un amplio rango de técnicas en el proceso que se estudia, pero se requeriría demasiados tiempo para el desarrollo perfecto del proceso pasando por todas las etapas necesarias para el diseño óptimo del equipo. Es entonces cuando se tienen que tomar ciertos riesgos para el diseño, construcción y arranque de una primera unidad comercial. Estos riesgos y la incertidumbre financiera requeridos para mejorar el conocimiento del proceso.

Para minimizar la incertidumbre provocada por los riesgos tomados, se hace necesario tomarlos bajo ciertas restricciones.

Estas restricciones se basan en el principio de similaridad.

El postulado principal del principio de similaridad es que la configuración espacial y temporal de un sistema físico está determinado por las relaciones entre las magnitudes propias del sistema y no depende del tamaño o naturaleza de las unidades de las cuales estas magnitudes son

medidas. Se considera que las principales características de un sistema físico están dadas por tres cualidades que son: Tamaño, Forma y Composición.

En base a estas cualidades se define cuatro aspectos que hay que tener en cuenta en un escalamiento:

- 1) Similaridad geométrica.
- 2) Similaridad mecánica.
- 3) Similaridad térmica.
- 4) Similaridad química.

Entonces, ahora se puede definir la relación de escalamiento como la relación que existe entre el tamaño de la unidad comercial contemplada y de la mayor unidad de pequeña escala de la que se tengan datos.

Esto es:

$$\text{Relación de Escalamiento} = \frac{\text{Velocidad de producción comercial}}{\text{Velocidad de producción en Planta Piloto}}$$

Obviamente se puede definir relaciones análogas entre unidades de pequeña escala y unidades de laboratorio.

La relación de escalamiento dependerá de los datos existentes de sistemas similares y de la estabilidad química y térmica del proceso.

La única razón por la cual se hacen pruebas de escalamiento es la reducción de la posibilidad de cometer errores costosos en el diseño y operación de plantas de tamaño comercial y el objetivo es el estudio de fenómenos relevantes en el proceso, no el estudio de sistemas comerciales en miniatura.

SIMILARIDAD GEOMETRICA.

Dos cuerpos son geoméricamente similares cuando para cada punto en el primero, existe un punto correspondiente en el segundo.

Se puede dar el caso de que la relación de las dimensiones correspondientes en todas las direcciones sea constante e igual. Sea x' la longitud del cuerpo grande en la dirección del eje x , y y z la longitud del cuerpo pequeño sobre el mismo eje; entonces se debe cumplir que:

$$\frac{x'}{x} = \frac{y'}{y} = \frac{z'}{z} = L$$

cuando esto ocurre, los dos cuerpos son exactamente iguales y guardan las mismas proporciones en todas las direcciones.

Pero puede ocurrir que la similaridad sea una similaridad deformada, es decir, cuando las relaciones sean constantes pero no iguales entre sí, esto es:

$$\frac{x'}{x} = X \quad \frac{y'}{y} = Y \quad \frac{z'}{z} = Z$$

donde X , Y y Z son las relaciones de longitud sobre dichos ejes. Los apóstrofes indican que se trata de las dimensiones del cuerpo de mayor tamaño.

Se llamará prototipo a la unidad de mayor tamaño y modelo a la unidad de menor tamaño; podemos decir que un modelo puede ser especificado en términos de su relación L , o en el caso de un modelo deformado, por dos o más relaciones de escala.

SIMILARIDAD MECANICA.

La similaridad mecánica comprende similaridad estática, cinemática y dinámica; las cuales pueden considerarse como extensiones de la similaridad geométrica para sistemas sujetos a fuerzas externas.

a) *Similaridad Estática*: los cuerpos geoméricamente similares presentan similitud estática cuando, bajo tensión constante sus deformaciones relativas son tales que no pierden su similaridad geométrica.

Para deformaciones elásticas la condición de similaridad se da en relación del módulo elástico. La relación de fuerzas netas actuando en puntos correspondientes en cada cuerpo y sistemas estáticos similares será:

$$\frac{f}{f'} = F = E L^2$$

donde $E = E' / E$, es la relación de módulos elásticos en el prototipo y el modelo respectivamente.

b) *Similaridad Cinemática*: se aplica a sistemas con sólidos o fluidos en movimiento. Dos cuerpos geoméricamente similares tienen similitud cinemática cuando partículas correspondientes en ambos cuerpos siguen rutas geoméricamente similares en intervalos de tiempos correspondientes.

Para propósitos de ingeniería es común pensar en relaciones de velocidad constantes y por lo tanto en patrones de flujo semejantes.

c) *Similaridad Dinámica*: Está relacionada con las fuerzas que modifican el movimiento de la masa en sistemas dinámicos, por lo que no se puede pensar por separado en similaridad cinemática y dinámica, sino que siempre van de la mano.

SIMILARIDAD TERMICA.

Podemos relacionar similaridad térmica con sistemas en los cuales existe flujo de calor, esto introduce, además de los conceptos de longitud, fuerza y tiempo, el concepto de temperatura.

Dos sistemas geoméricamente similares son térmicamente similares cuando las diferencias de temperatura correspondientes en ambos cuerpos, mantienen una relación constante; y cuando los sistemas no son estáticos, mantienen similaridad cinemática.

La similitud térmica está muy relacionada con la similitud geométrica de las superficies isotérmicas en tiempos correspondientes, esto es mantener relaciones de flux de calor constantes.

SIMILARIDAD QUIMICA.

La similitud química se aplica a sistemas con reacción química en los cuales la composición varía da punto a punto, y en los procesos por lotes o cíclicos, durante el tiempo de reacción. No es necesario que los dos sistemas involucrados presenten la misma composición química, sino que mantengan una relación fija entre la concentración en los puntos de comparación. Los constituyentes sobre los cuales se establecerá la similitud, se denominan constituyentes correspondientes.

La similitud química necesita tanto de la similitud térmica como de la similitud cinemática, y depende de las diferencias de concentración más que de las diferencias de concentraciones absolutas en sí.

Dos sistemas geoméricamente y térmicamente similares son químicamente similares cuando las diferencias de concentración correspondientes mantienen una relación constante de uno a otro, y cuando los sistemas están en movimiento, son cinemáticamente similares.

Al igual que en la similitud térmica, en la química se deben de obtener perfiles de composición constante que sean geoméricamente similares.

En la práctica, los reactores químicos a escala piloto son operados casi siempre a las mismas condiciones de temperatura y composición que el prototipo,

Las relaciones intrínsecas que definen la similitud química además de aquellas necesarias para definir la similitud cinemática y térmica son:

$$\frac{\text{Velocidad de formación química}}{\text{Velocidad de flujo}}$$

y

$$\frac{\text{Velocidad de formación química}}{\text{Velocidad de difusión molecular}}$$

La segunda relación es despreciable en comparación de la primera.

CRITERIOS DE SIMILARIDAD.

Cuando se plantean las relaciones intrínsecas para establecer la similaridad de dos sistemas, se hace necesario establecer los criterios de similaridad. Si las ecuaciones diferenciales que definen el comportamiento de los sistemas no están planteadas, pero conocemos las variables involucradas, es posible definir los criterios de similaridad a partir de análisis dimensional. Cuando se conocen la ecuaciones pero estas no pueden ser integradas, el criterio de similaridad puede plantearse en forma de diferencial. Si se da el caso de que se conocen las ecuaciones, y además estas pueden ser integradas y resueltas, no existe necesidad de establecer criterios de similaridad o hacer experimentos a escala, puede calcularse directamente.

ANEXO II

186

ANEXO II

DESTILACION

PRINCIPIOS GENERALES

Los procesos de separación alcanzan sus objetivos mediante la creación de dos o más zonas que coexisten y que tienen diferencias de temperatura, presión, composición o fase. Cada especie molecular de la mezcla que se vaya a separar reaccionará de modo único ante los diversos ambientes presentes en estas zonas. En consecuencia, conforme el sistema se desplaza hacia el equilibrio, cada especie establecerá una concentración diferente en cada zona y esto da como resultado una separación entre las especies.

El proceso de separación denominado *destilación* utiliza las fases de vapor y líquido, esencialmente a la misma temperatura y misma presión, para las zonas coexistentes. Se usan varios tipos de dispositivos denominados *platos o bandejas* para poner a las dos fases en contacto íntimo. Las bandejas se apilan unas sobre otras y se encierran en una cubierta cilíndrica, para formar una columna. En la figura se muestran esquemáticamente una *columna típica de destilación* y los principales accesorios exteriores.

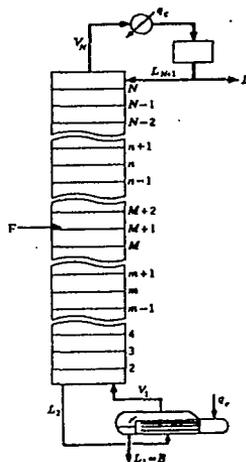


Figura A3-1. Diagrama esquemático y

nomenclatura para una columna de destilación, un condensador total superior y un rehervidor parcial.

El material de alimentación que se debe de separar en fracciones se introduce en uno a más puntos a lo largo de la coraza de la columna. Debido a la diferencia de gravedad entre la fase vapor y la líquida, el líquido corre hacia debajo de la columna, cayendo en cascada de bandeja en bandeja, mientras que el vapor asciende por la columna, para entrar en contacto con el líquido en cada una de las bandejas.

El líquido que llega al fondo de la columna se vaporiza parcialmente en un *rehervidor* calentado, para proporcionar vapor rehervido que asciende por la columna. El resto del líquido se retira como producto del fondo. El vapor que llega a la parte superior de la columna se enfría y condensa como líquido en el *condensador superior*. Parte de este líquido regresa a la columna como reflujo, para proporcionar un derrame de líquido. El resto de la corriente superior se retira como producto destilado o superior.

Este patrón de flujo en el *domo* de la columna de destilación proporciona un contacto a contracorriente de las corrientes de vapor y líquido, en todas las bandejas de la columna. Las fases de vapor y líquido en una bandeja dada se acercan a los equilibrios de temperatura, presión y composición, hasta un punto que depende de la eficiencia de la bandeja de contacto.

Los componentes más ligeros (de punto de ebullición más bajo) tienden a concentrarse en la fase de vapor, mientras que los más pesados (de punto de ebullición más alto) tienden a la fase líquida. El resultado es una fase de vapor que se hace más rica en componentes ligeros al ir ascendiendo por la columna, y una fase líquida que se va haciendo cada vez más rica en los componentes pesados, conforme desciende en cascada. La separación general que se logra entre el producto superior y el del fondo depende primordialmente de las volatilidades relativas de los componentes, el número de bandejas de contacto y de la *relación de reflujo* de la fase líquida a la de vapor.

Si la alimentación se introduce en un punto situado a lo largo de la coraza de la columna, la columna se dividirá en una sección superior, que se denomina con frecuencia *sección de rectificación*, y otra inferior, que suele recibir el nombre de *agotamiento*.

NECESIDADES ENERGETICAS EN LOS PROCESOS DE SEPARACION.

La mezcla de sustancias en sí misma es un proceso irreversible. Las sustancias se pueden mezclar espontáneamente, pero la separación de mezcla homogéneas en dos o más productos de distinta composición a la misma temperatura y presión requiere necesariamente alguna clase de aparato que consuma trabajo y/o energía calorífica.

El trabajo mínimo posible para una determinada separación, puede obtenerse postulando un hipotético proceso reversible, siendo independiente del camino empleado para llevarlo a cabo. Una de las consecuencias del segundo principio de la termodinámica es que cualquier proceso reversible puede llevar a cabo una determinada transformación precisa del mismo trabajo, y que el trabajo requerido en cualquier proceso real efectúe la misma separación es mayor. El mínimo trabajo reversible necesario depende únicamente de la composición, temperatura y presión de la mezcla a separar, y de la composición, temperatura y presión de los productos.

El trabajo mínimo de separación representa el límite inferior en energía que debe consumirse para un proceso de separación. En la mayoría de los casos la energía necesaria para un proceso real será muchas veces superior a este mínimo. Sin embargo, las cantidades relativas de los trabajos necesarios para distintas separaciones son una primera indicación de la dificultad relativa de la separación. En muchos casos, la separación debe efectuarse con un consumo de energía cercano al trabajo mínimo, de separación para que resulte económico. En estos casos el trabajo mínimo necesario es una cantidad altamente significativa que debe tenerse presente durante la síntesis y evaluación de distintos diseños.

Cuando los productos se separan de un proceso se obtienen a distinta temperatura que la del alimento, el trabajo mínimo necesario para la separación puede obtenerse a partir del aumento de *energía utilizable* de los productos respecto al alimento.

A menudo la energía necesaria para llevar a cabo un proceso de separación se suministra en forma de *calor* en lugar de energía mecánica. En estos casos es conveniente hablar de *consumo de trabajo neto del proceso*, que se define como la diferencia entre el trabajo que se obtendría con una máquina térmica reversible utilizando el calor que entra al sistema, por un lado, y el trabajo que se

puede obtener con otra máquina térmica reversible utilizando el calor que abandona el sistema por otro lado.

El consumo neto de trabajo en los procesos potencialmente reversibles puede, en un principio, reducirse al trabajo mínimo requerido. Esta categoría incluye generalmente los procesos de separación basados en el equilibrio entre fases inmiscibles que emplean solo la energía como agente de separación. Algunos ejemplos son la destilación, la cristalización y condensación parcial.

En el análisis del consumo neto de trabajo presentado para procesos en los que la energía es el agente separador se supone que el calor se añade y se elimina reversiblemente para una destilación esto requiere que el medio calefactor del rehervidor y el refrigerante del condensador tenga una diferencia de temperaturas igual a la que existe entre los punto de ebullición del residuo y el destilado. Si los productos no son bastantes puros sería necesario que el calor se suministrara o se eliminara en toda una gama de temperaturas que corresponda a la gama de puntos de ebullición de los productos, para conseguir que el proceso sea reversible.

A pesar de la mayor degradación de la energía normalmente se emplea vapor y agua fría a causa de que son servicios más baratos y más abundantes en las plantas. Por otro lado en la mayor parte de destilaciones a baja temperatura y en muchas cristalizaciones a elevada temperatura es mucho más importante conservar el nivel de temperatura de la energía calorífica y aumentar la eficacia termodinámica del suministro y eliminación de calor de modo que el consumo neto de trabajo se mantenga lo más bajo posible.