

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

## **Oxidación del p-tolurato de metilo en fase vapor**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**F. Camacho Rubio**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

66.0  
CAM

FACULTAD DE CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326704045

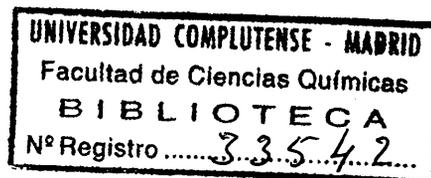
# OXIDACION DEL p-TOLUATO DE METILO EN FASE VAPOR



FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
BIBLIOTECA

MEMORIA  
PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
EN CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS

b25432862  
c38157330



F. Camacho Rubio

Madrid, julio 1967

La presente investigación se realizó en el Departamento de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Enrique Costa Novella, en quien siempre encontré el estímulo, la ayuda y consejos que posibilitaron mi labor, y a quien expreso aquí mi más sincero agradecimiento.

Asimismo, he de agradecer tanto a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, como al Instituto "Alonso Barba" del Patronato "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, a la Comisaría de Protección Escolar y a la Fundación "Juan March", la ayuda económica para la adquisición del material indispensable y las becas que me otorgaron durante el desarrollo de mi trabajo.

# INDICE

1.	RESUMEN	1
2.	INTRODUCCION	5
	GENERALIDADES	5
2.2	DERIVADOS DEL ACIDO TEREFTALICO DE INTERES INDUSTRIAL	6
2.3	MATERIAS PRIMAS PARA LA FABRICACION DEL ACIDO TEREFTALICO	8
2.4	METODOS INDUSTRIALES DE FABRICACION DEL ACIDO TEREFTALICO	10
2.5	METODOS DE OXIDACION DE DERIVADOS p-SUSTITUIDOS DEL BENCENO EN FASE LIQUIDA	11
2.6	OXIDACION DE DERIVADOS p-SUSTITUIDOS DEL BENCENO EN FASE VAPOR	16
2.7	CONSIDERACIONES SOBRE LA OBTENCION DE DATOS CINETICOS	17
2.8	OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION	19
3.	APARATO	22
3.1	REACTOR	22
3.2	SISTEMA DE ALIMENTACION DE LOS REACCIONANTES	24
3.3	SISTEMA DE RECOGIDA DE LOS PRODUCTOS DE REACCION	27
3.4	SISTEMA DE CALEFACCION Y AISLAMIENTO	28
4.	PROCEDIMIENTO	30
4.1	PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO	30
4.2	DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO	30

5.	RESULTADOS	33
5.1	ESTERIFICACION DEL ACIDO p-TOLUICO	33
5.2	OXIDACION DEL p-TOLUATO DE METILO	35
5.2.1	Selección del catalizador	35
5.2.2	Estudio cinético del proceso con el catalizador seleccionado	38
5.2.2.1	Experimentos previos	38
5.2.2.2	Experimentos cinéticos	41
6.	DISCUSION DE LOS RESULTADOS	47
6.1	ESTERIFICACION DEL ACIDO p-TOLUICO	47
6.2	OXIDACION DEL p-TOLUATO DE METILO	48
6.2.1	Selección del catalizador	48
6.2.1.1	Catalizadores preparados y ensayados	48
6.2.1.2	Estudio comparativo	49
6.2.2	Estudio cinético del proceso con el catalizador seleccionado	49
6.2.2.1	Experimentos previos	49
6.2.2.1.1	Variación de la actividad del catalizador con el tiempo	49
6.2.2.1.2	Selección de los valores de la temperatura y de la relación molar más adecuados para el estudio cinético	53
6.2.2.2	Experimentos cinéticos	57
6.2.2.2.1	Interpretación cinética del proceso	57
6.2.2.2.2	Influencia de las etapas de transferencia de materia	74

6.2.2.2.3	Influencia de las etapas superficiales	74
6.2.2.2.4	Tratamiento de los experimentos a 260 y 280°C	79
6.2.2.2.5	Estudio cinético de la reacción de hidrólisis	91
6.2.2.2.6	Tratamiento de los experimentos a 300°C	92
6.2.2.2.7	Constantes de velocidad de reacción	101
6.2.2.2.8	Resumen del tratamiento cinético	106
6.2.2.2.9	Ecuación de velocidad neta de formación de monometil tereftalato. Comprobación en las condiciones óptimas de reacción	107
6.2.3	Evaluación técnica del proceso	109
7.	CONCLUSIONES	113
8.	RECOMENDACIONES	115
9.	APENDICES	116
9.1	APARATO: DETALLES Y ACCESORIOS	116
9.1.1	Detalles del Aparato	116
9.1.2	Dispositivos de medida	116
9.1.2.1	Diafragmas medidores	116
9.1.2.2	Rotámetro	120
9.1.2.3	Vaporizador de p-tolueno de metilo	120
9.1.2.4	Regulación y medida de la temperatura	129

9.2	DETALLES DEL PROCEDIMIENTO	133
9.2.1	Preparación de catalizadores	133
9.2.2	Condiciones de fluidización	135
9.2.3	Métodos de análisis	138
9.2.4	Métodos de cálculo	145
9.3	DISCUSION DE LOS RESULTADOS: ECUACIONES DE VELOCIDAD. TABLAS DE CALCULO	151
9.3.1	Precisión de los datos experimentales	151
9.3.2	Tratamiento cinético de las reacciones entre gases catalizadas por sólidos: Catálisis heterogénea	154
9.3.2.1	Etapas de transferencia de materia	156
9.3.2.2	Etapas superficiales	156
9.3.2.3	Expresiones de la velocidad global de reacción	164
9.3.2.4	Obtención de las expresiones de la velocidad global de reacción	166
9.3.3	Ajuste de las curvas de rendimientos	172
9.3.4	Determinación de la velocidad de desaparición de p-tolueno de metilo y de aparición de los productos	186
9.3.5	Determinación de las constantes de velocidad de reacción	186
9.3.6	Evaluación técnica del proceso	193
	NOMENCLATURA	195
	BIBLIOGRAFIA	197

## 1. RESUMEN

En esta Memoria se informa de los resultados alcanzados al estudiar la oxidación catalítica en fase vapor del p-toluido de metilo dentro del programa que se desarrolla en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid sobre oxidación de derivados p-disustituidos del benceno.

El ácido tereftálico y su ester dimetílico son de gran importancia como productos intermedios en la fabricación de poliésteres. A ello se debe la abundante investigación sobre sus métodos de fabricación. Industrialmente, hasta ahora, se parte siempre de derivados p-disustituidos del benceno y su oxidación se lleva a efecto en fase líquida. Nuestra importante riqueza forestal garantiza el posible suministro de p-cimeno y por otra parte la industria petroleoquímica de nuestro país, en pleno desarrollo, hace previsible una clara disponibilidad de xilenos.

Dadas las ventajas de los procesos de oxidación con aire en fase gaseosa, se estimó justificado explorar las posibilidades de oxidación de derivados p-disustituidos del benceno en tales condiciones, pues se consideró que el fracaso en los escasos trabajos que aparecen en la bibliografía a tal respecto se debía al deseo de llevar a cabo la oxidación directa a ácido tereftálico. Se pensó que conduciendo la oxidación de forma escalonada, oxidando uno de los sustituyentes, en condiciones moderadas, a  $-COOH$ , protegiendo a continuación el grupo carboxilo creado, por esterificación y prosiguiendo entonces la oxidación del otro sustituyente en condiciones más enérgicas, podría tenerse éxito, pues es éste el camino seguido en muchos procesos industriales desarrollados en fase líquida, a pesar de que en estas condiciones, resulta bastante más fácil el control de la oxidación.

Como quiera que la oxidación de los derivados p-disustituidos del benceno a ácido p-toluico, se realiza con facilidad en fase líquida, e incluso los datos disponibles no descartan, ni mucho menos, su viabilidad en fase gaseosa, se decidió abordar en primer lugar el estudio de la etapa de oxidación más difícil, es decir, la del ácido p-toluico a ácido tereftálico, después de proteger el grupo ácido de aquél por esterificación con metanol.

Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio con calefacción externa, utilizando aire como agente oxidante. El catalizador se mantenía en estado fluidizado mediante la mezcla gaseosa reaccionante.

La esterificación catalítica en fase vapor del ácido p-toluico con un catalizador de silicato aluminico resultó ser prácticamente cuantitativa.

Para la oxidación del metil p-toluato a monometil tereftalato se prepararon tres catalizadores. El catalizador seleccionado (10% de  $V_2O_5$ , 2% de  $MoO_3$ , 1% de molibdato de hierro, 1,5% de  $P_2O_5$  y resto alúmina) condujo a monometil tereftalato con rendimientos entre 12 y 20% y a selectividades superiores al 90%. Estos resultados indicaban que mediante recirculación de los reaccionantes sin consumir, podría alcanzarse un rendimiento neto del mismo orden que los obtenidos en fase líquida, y por ello se prosiguió el estudio cinético del proceso a fin de fijar los valores óptimos de las variables y poder evaluar cuantitativamente el mismo.

Se efectuaron un total de 80 experimentos útiles, 68 de ellos para el estudio cinético con el catalizador seleccionado, en los siguientes intervalos de las variables:

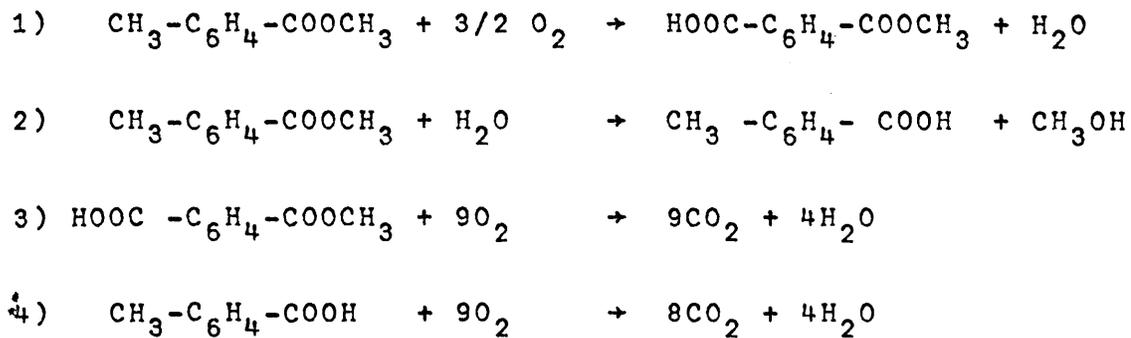
Temperatura °C                    260-300°C

Relación molar

$O_2$ /p-toluato de metilo        16-48

$$\frac{M/F_x}{\text{mmol pTM}} \frac{(\text{gr. catalizador}) (\text{min.})}{60-1500}$$

El comportamiento del sistema pudo explicarse, admitiendo el desarrollo simultáneo y consecutivo de cuatro reacciones elementales:



La reacción 2) y por tanto la 4) únicamente se producían a temperaturas elevadas (300°C).

Las tres reacciones elementales de oxidación, se explicaban mediante un mecanismo consistente en que el compuesto orgánico en fase gaseosa reacciona con el oxígeno del pentóxido de vanadio del catalizador; éste, una vez reducido, se reoxida mediante adsorción del oxígeno del aire.

En la oxidación del p-tolueno de metilo a monometil tereftalato las dos etapas superficiales: adsorción de oxígeno y reacción superficial, han de ser tomadas en consideración para obtener la expresión de la velocidad global de reacción, pues las dos se desarrollan con velocidad similar.

En la oxidación del monometil tereftalato y del ácido p-toluico a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , la reacción superficial entre el compuesto orgánico y el oxígeno adsorbido es la etapa controlante y por tanto determina la velocidad de reacción.

En la reacción de hidrólisis, se explicaron los resultados experimentales, admitiendo que el p-tolueno de metilo en fase gaseosa reacciona con el agua adsorbida sobre la super-

ficie del catalizador siendo la etapa de adsorción de agua controlante.

Se dedujeron ecuaciones de velocidad para las cuatro reacciones elementales y a partir de ellas, ecuaciones diferenciales representativas de las velocidades netas de desaparición de p-tolueno de metilo y de formación de monometil tereftalato. Integradas estas ecuaciones para la temperatura de reacción óptima, la coincidencia entre los valores de los rendimientos calculados con dichas ecuaciones y los experimentales fue excelente.

En las condiciones óptimas de operación, el rendimiento fue del 20% con una selectividad del 91%.

Las indudables ventajas del proceso de oxidación en fase gaseosa y el hecho de que los rendimientos netos alcanzados (con recirculación del alimento no reaccionado) sean similares a los de oxidación en fase líquida, hacen pensar que el proceso en fase vapor pueda competir con ventaja con aquél.

## 2. INTRODUCCION

### 2.1 GENERALIDADES

El ácido tereftálico es el ácido p-benceno dicarboxílico,  $C_6H_4(COOH)_2$ ; a la temperatura ordinaria es un sólido blanco soluble en piridina e insoluble en agua, alcohol y eter, que sublima a  $300^{\circ}C$ . Sus propiedades químicas son las de un ácido dibásico aromático muy debil, que por tanto se puede esterificar, nitrar, halogenar, sulfonar, etc.

Tanto el ácido tereftálico (AT) como su éster dimetílico (DMT) son productos aromáticos intermedios de gran interés por ser materiales de partida para la fabricación de fibras poliésteres.

En Estados Unidos, se inició la fabricación de AT y DMT en 1951. El consumo de p-xileno para tal fin se elevó a 154 millones de Kgs en 1965 y se estima que llegará a 544 millones de Kgs en 1970, lo que supone un ritmo de crecimiento del 24% anual (1), prueba patente del interés comercial de estos productos.

En España, no se fabrican actualmente AT y DMT y es preciso importar cuanto se consume de los mismos (sobre todo el DMT por los fabricantes de fibras sintéticas poliéster). En la Tabla 2-1 se indican las cantidades importadas en los últimos años y su valor en pesetas (2):

TABLA 2-1

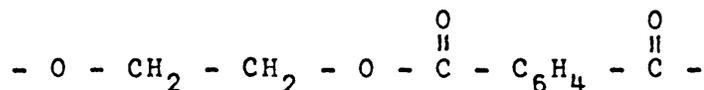
Importación de DMT

Año	Toneladas	Valor en pesetas
1962	≈ 1.000	
1963	2.906	100.084.000
1964	3.563	126.491.000
1965	5.296	181.560.000

Se aprecia un crecimiento exponencial de la demanda de DMT por la industria española, que supone al mismo tiempo un gasto constantemente creciente para su importación.

2.2 DERIVADOS DEL ACIDO TEREFTALICO DE INTERES INDUSTRIAL

El derivado de mayor interés del ácido tereftálico es el polímero tereftalato de polietileno, poli (etilen-tereftalato), que contiene repetidamente la estructura unitaria



y que se obtiene por reacción del ácido tereftálico con exceso de etilenglicol en presencia de catalizadores (3) (4). Otros procesos de obtención parten del dimetiltereftalato como materia prima y el polímero se obtiene por transesterificación en presencia de etilenglicol (5) (6). Estos últimos son los más utilizados actualmente en escala industrial. Se obtiene de esta forma un polímero de peso molecular medio entre 8.000 y 10.000 con el que se fabrican fibras y películas muy resistentes a la hidrólisis y de notables características mecánicas y

térmicas que aventajan en muchos aspectos a las de acetato de celulosa, poliamida, cloruro de polivinilo, polipropileno, polietileno, celofán, etc.

Esta fibra salió por primera vez al mercado en 1949 en Inglaterra con el nombre de Terylene (8). En 1951 la empresa Du Pont de Nemours inició en los Estados Unidos la fabricación de la fibra Dacron y la película Mylar, ambas a base de tereftalato de polietileno (9). Posteriormente aparece en el mercado alemán con los nombres de Trevira y Dralon, en el francés con el nombre de Tergal y en otros países de Europa con nombres similares.

Las aplicaciones del tereftalato de polietileno no se limitan al campo textil; hoy se fabrican con este poliéster cintas magnéticas, correas de transmisión, aislantes eléctricos y papel de embalaje. El tereftalato de polietileno es un polímero lineal, pero cuando la esterificación se produce con polialcoholes que contengan más de dos funciones -OH, las cadenas de poliéster pueden ramificarse y originar productos de naturaleza tridimensional que tienen interesantes aplicaciones como resinas (10).

Los ésteres del ácido tereftálico con monoalcoholes, moléculas monómeras, han encontrado aplicación como plastificantes (11).

Las copoliámidas obtenidas a partir de hexametilendiamina, ácido tereftálico y ácido  $\beta$ -metiladípico poseen un módulo de elasticidad extraordinariamente elevado y son muy útiles en la manufactura de fibras y películas (12). Otras poliamidas del ácido tereftálico son también de gran utilidad (13).

Tienen aplicación, como colorantes, derivados del AT como los naftoles AS L 6 y AS L 36 de la firma I.G. Farben.

## 2.3 MATERIAS PRIMAS PARA LA FABRICACION DEL ACIDO TEREFTALICO

El p-xileno fue la primera materia prima utilizada para la fabricación de ácido tereftálico. Actualmente, a pesar de la aparición de nuevos métodos de fabricación que parten de otras materias primas, la oxidación del p-xileno u otros derivados p-sustituídos del benceno continúa siendo el proceso de fabricación industrial de mayor importancia.

Las fuentes industriales de los xilenos son las fracciones del petróleo de punto de ebullición comprendido entre 120°C y 150°C, o los aceites ligeros obtenidos en la pirólisis de la hulla. A partir de ellas se obtiene industrialmente el xilol, que es una mezcla de los tres isómeros (orto-, meta-, para-) y etilbenceno. Aprovechando la diferencia entre sus puntos de ebullición, el o-xileno puede separarse de la mezcla por rectificación; sin embargo, la separación de los tres restantes (m-xileno, p. eb. 139,3°C; p-xileno, p. eb. 138,3°C, y etilbenceno, p. eb. 136,2°C) presenta grandes dificultades desde un punto de vista práctico, que justifican la gran densidad de investigación sobre ella que ha permitido poner a punto y patentar métodos como: cristalización fraccionada (1); isomerización (14) (15); utilización de disolventes selectivos (16)(17); sulfonación (18); terbutilación selectiva (19); membranas permeables selectivas (20); formación de complejos clatratos (21), etc.

Fabrican en España xilol procedente del alquitrán de hulla las siguientes empresas (22):

Altos Hornos de Vizcaya, en Sagunto (Valencia)

Sociedad Metalúrgica Duro-Felguera, en La Felguera (Asturias)

Empresa Nacional Siderúrgica, en Avilés (Asturias)

Fábrica Siderúrgica de Moreda, en Gijón (Asturias)

La producción en los últimos años figura en la Tabla

2-2:

TABLA 2-2

Producción de xilol en España

año	toneladas
1963	728
1964	1.300
1965	1.250

Sin embargo, se anuncia que la empresa española Cepsa fabricará 80.000 toneladas/año de mezcla etilbenceno, m- y p-xileno en la instalación que construye anexa a la refinería de Algeciras, a partir de 1967; por otra parte la creciente industria petroquímica española hace esperar que en un futuro próximo la producción de xilol a partir del petróleo sea mucho más elevada.

Además del p-xileno, tiene un interés fundamental como materia prima para la obtención del ácido teréftálico, en nuestro país, el p-cimeno. El p-cimeno ó p-metil-isopropilbenceno puede obtenerse por isomerización de determinadas esencias vegetales en presencia de catalizadores adecuados. Así, el aceite de trementina se isomeriza con ácido sulfúrico o fosfórico a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C, deshidrogenándose catalíticamente a continuación a 400-500°C sobre alúmina activa con un 10% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se alcanzan rendimientos en p-cimeno del orden del 60% (23). Indudablemente éste es un proceso de gran interés para la industria española que puede disponer de cantidades importantes de esencia de trementina (24).

## 2.4 METODOS INDUSTRIALES DE FABRICACION DEL ACIDO TEREFTALICO

Los métodos industriales de fabricación de AT y DMT pueden clasificarse en tres grupos importantes de acuerdo con la materia prima utilizada:

- a) A partir de tolueno
- b) A partir de los otros ácidos ftálicos isómeros
- c) A partir de derivados p-disustituidos del benceno

a) Se conocen dos procesos alemanes, para la obtención de ácido tereftálico puro, basados en el tolueno como materia prima.

El proceso Raecke de Henkel & Cie, comercialmente utilizado en Japón y Suiza, que parte de una oxidación convencional de tolueno a ácido benzoico, sometiéndose a continuación la sal potásica de este ácido a una temperatura de 410-430°C en presencia de fluoruro de cadmio o benzoato de cadmio como catalizador y a una presión de 10-15 atm. en atmósfera de CO<sub>2</sub>, en ausencia total de agua o compuestos con hidrógeno activo. En estas condiciones el benzoato potásico sufre una desproporción a tereftalato potásico y benceno. El producto de la reacción se disuelve en agua, se filtra el catalizador y de la solución acuosa se precipita el ácido tereftálico por desplazamiento con un ácido fuerte. En el proceso se recupera casi totalmente el potasio. Se obtiene de esta forma ácido tereftálico muy puro con un rendimiento del 95-98% (25).

El proceso Bergbau-Forschung se basa en la preparación del clorometil-tolueno por reacción del tolueno con ácido clorhídrico concentrado y paraformaldehído a 70°C, obteniéndose de esta forma una mezcla de los isómeros o- y p-clorometiltolueno. Esta mezcla se oxida posteriormente en dos etapas (pasando por los ácidos toluicos) con ácido nítrico. El ácido o-ftálico queda en solución y el ácido tereftálico insoluble se separa por centrifugación. Este proceso se ha llevado a cabo solo a escala planta piloto (26) (27).

b) El ritmo de crecimiento de la demanda de ácido tereftálico muy superior a la de los otros ácidos ftálicos isómeros, ha estimulado el desarrollo de métodos para la obtención de éste por isomerización de los otros dos ácidos ftálicos. El proceso se realiza usualmente a través de sus sales potásicas, a presión (50-150 atm), en atmósfera de gas inerte (generalmente  $\text{CO}_2$ ) y en presencia de compuestos de cadmio o cinc. Se opera a temperaturas comprendidas entre 350 y 450°C (25) (28) (29). La economía de estos procesos está basada en la recuperación del potasio, por lo que las investigaciones actuales van dirigidas en este sentido (30) (31).

c) La oxidación de derivados p-disustituídos del benceno es la base de la mayor parte de los métodos industriales utilizados en la actualidad para la fabricación del ácido tereftálico y en tal dirección está dirigida la mayor parte de la investigación actual.

La oxidación catalítica en fase vapor del o-xileno conduce a anhídrido ftálico en escala comercial (32), sin embargo, los otros isómeros m- y p-xileno sufren bajo las mismas condiciones ruptura del anillo bencénico produciendo en parte anhídrido maleico, pero principalmente dióxido de carbono y agua (33). La utilidad de los procesos en fase vapor depende aparentemente de la posibilidad de que el producto se estabilice por formación de un anhídrido cíclico, lo que solo sucede con el o-xileno y no con los isómeros m- y p-.

Tal circunstancia ha motivado que se desarrollen técnicas de oxidación en fase líquida para la conversión de p-xileno a ácido tereftálico que son exclusivamente las que han conducido a procesos de utilidad industrial.

## 2.5 METODOS DE OXIDACION DE DERIVADOS p-SUSTITUIDOS DEL BENCENO EN FASE LIQUIDA

La oxidación en fase líquida del p-xileno suele llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas (de 60 a 280°C), en estado puro o más frecuentemente disuelto en sustancias poco

sensibles a la oxidación; y se verifica con oxígeno o aire en presencia de catalizadores o mediante algún agente oxidante clásico como el ácido nítrico.

La oxidación puede realizarse de dos formas: en una sola etapa o en dos etapas, pasando por el ácido p-toluico. También puede esterificarse simultáneamente con metanol de forma que el producto obtenido sea el dimetil tereftalato.

El proceso original utilizado industrialmente por la empresa Du Pont utiliza ácido nítrico para oxidar el p-xileno, a ácido tereftálico a presión elevada y en una sola etapa; posteriormente se esterifica el ácido a dimetil tereftalato (34), (35); el principal inconveniente de este método es el consumo de cerca de 2 Kg. de ácido nítrico por cada Kg. de ácido tereftálico producido, lo que motiva su poca rentabilidad actual.

\* Brill (36) investigó un método de oxidación de p-xileno con oxígeno, con un catalizador de cobalto en presencia de una cetona como activador, pero no ha sido explotado industrialmente.

El proceso de oxidación en fase líquida y en una sola etapa más atractivo es el denominado "Mid Century Oxidation Process" que utiliza aire como agente oxidante y como catalizador un metal pesado con una sal de ion bromuro (37). El hidrocarburo se disuelve en un disolvente adecuado que contiene el catalizador y la reacción se produce a temperaturas comprendidas entre 125 y 275°C, y a presiones de hasta de 40 atm. para mantener la fase líquida. El proceso puede desarrollarse continuo o discontinuamente y los tiempos de reacción oscilan entre 1/2 y 3 horas. Se alcanza hasta un 95% de conversión en un solo paso con un 90% de rendimiento en ácido tereftálico. El ácido tereftálico insoluble se separa de la solución por centrifugación y filtración y como los productos secundarios son solubles se obtiene un ácido tereftálico muy puro que puede ser utilizado directamente para la fabricación del polímero tereftalato de polietileno. El filtrado se destila para eliminar el agua producida

durante la oxidación y los productos secundarios, y el disolvente recuperado se recicla. El residuo de esta destilación contiene los componentes del catalizador, pudiendo reciclarse en parte, tratarse para recuperar los componentes del catalizador o descartarse.

El aire en presencia de un catalizador convencional de oxidación permite con notable facilidad y buenos rendimientos, (38) (39), oxidar uno de los dos grupos metilo del p-xileno a carboxilo. Para proseguir la oxidación del ácido p-toluico así formado hasta ácido tereftálico es preciso operar en condiciones más drásticas que llevan consigo, en general, la formación de abundantes productos secundarios y en parte la oxidación total de la molécula, que se traduce en una disminución de la selectividad del proceso. Por otra parte, cuando se oxidan mezclas de xilenos u otras mezclas procedentes del "reformado" de determinadas fracciones del petróleo, puede resultar aconsejable pasar por los ácidos toluicos como estado de oxidación intermedio, para facilitar y hacer más completa la separación de los isómeros que, según se ha indicado ofrece muchas dificultades en forma de hidrocarburo. Estas razones justifican la aplicación industrial de los métodos de oxidación en dos etapas.

En un proceso desarrollado a escala planta piloto por la empresa Richfield Oil se lleva a cabo la oxidación del p-xileno en dos etapas (40): en la primera, el p-xileno se oxida con aire a ácido p-toluico, el cual posteriormente se oxida a su vez con ácido nítrico a ácido tereftálico. La dificultad de tener que utilizar oxidantes caros en la segunda etapa de oxidación, con objeto de que la selectividad sea elevada, se resolvió al comprobarse la fácil oxidación con aire del ácido p-toluico previa esterificación con alcoholes de bajo peso molecular, especialmente metanol. Logicamente la formación del grupo éster, protege al carboxilo ya formado y suministra un éster (metílico), de bajo punto de fusión (33°C) mucho más manejable que el ácido p-toluico, muy fijo (p. F. 180°C).

En la segunda etapa de oxidación, se oxida entonces el éster metílico del ácido p-toluico. Esta etapa es la que presenta mayor dificultad y por tanto determina fundamentalmente la bondad del proceso global; los trabajos de investigación sobre ella son muy numerosos, resumiéndose a continuación los más destacables:

V.V. Korshak y S.L. Sosin (41) obtienen ácido tereftálico casi cuantitativamente por oxidación en fase líquida del p-toluato de metilo con  $MnO_4K$  a 1 atm. y 170-200°C.

Kh. E. Khchenyan, A.F. Pavlichev y A.G. Kostyuk (39) oxidan el p-toluato de metilo con aire en presencia de 0,6-0,7% de oleato de cobalto a 170-180°C, obteniendo de un 31-42% de monometil tereftalato y quedando sin reaccionar de un 41-59% de p-toluato de metilo; se separa este último por evaporación y se recicla obteniendo un rendimiento neto de 91-92%.

Como consecuencia de estas investigaciones se han puesto a punto técnicas de oxidación en dos etapas con esterificación intermedia: En la primera etapa el p-xileno se oxida a ácido p-toluico, esterificándose a continuación éste con metanol; en la segunda etapa el p-toluato de metilo se oxida a monometil tereftalato, compuesto que por otra parte se utiliza comercialmente en los Estados Unidos(42), a continuación el monometil tereftalato se esterifica con metanol a dimetil tereftalato. Este esquema es el básico del proceso "Imhausen process" desarrollado por "Imhausen Werke" ó "Chemische Werke Witten" en Witten/Ruhr (Alemania) y objeto de patente (43). Esta misma empresa modificó más tarde el proceso, en el sentido de realizar la oxidación con aire en una sola etapa, seguida de otra de esterificación: la mezcla inicial constituida por p-xileno y p-toluato de metilo se oxida con aire en presencia de un catalizador y se transforma respectivamente en ácido p-toluico y monometil tereftalato, en una segunda etapa de esterificación se obtiene p-toluato de metilo y dimetil tereftalato; el p-toluato de metilo se separa del dimetil tereftalato y se recircula a la etapa de oxidación; el proceso es continuo.

Umberto Maffezoni y Enzo Almeri (7) describen un método de oxidación y esterificación simultánea en una sola etapa para transformar el p-xileno en dimetil tereftalato, la oxidación se lleva a cabo en fase líquida con aire y en presencia de un exceso de vapor de metanol; con recirculación el rendimiento con respecto al p-xileno puede llegar a ser superior al 90% y con respecto al metanol entre 60-70%. W.B. Johnson (44) describe un proceso similar. El di-isopropilbenceno tiene gran interés como materia prima para la fabricación del ácido tereftálico. Cuando se alcoholiza el benceno con propileno en presencia de catalizadores de sílice-alúmina puede suprimirse la formación del isómero orto y obtener aproximadamente en cantidades iguales isómeros meta y para puros, con adecuadas condiciones de reacción (45). Los isómeros meta y para pueden separarse sin dificultad por destilación en contraste con los correspondientes xilenos. El isómero para, así separado, disuelto en ácido acético puede oxidarse utilizando una mezcla de acetatos de cobalto y manganeso como catalizadores.

Entre los procesos industriales de oxidación en fase líquida que parten de mezclas de xilenos como materia prima, pueden citarse el "Amoco Process" que utiliza aire y una sola etapa y el "Oronite Process" en que el oxidante es una mezcla de sulfato y polisulfuro amónicos a 300-350°C y 150 atm. de presión (46) (47).

Resumiendo la oxidación de los derivados y sustituidos del benceno en fase líquida presenta algunos inconvenientes:

- a) Purificación complicada de los productos de reacción.
- b) Necesidad de utilizar en muchos casos un disolvente adecuado, y por tanto la necesidad de un proceso de purificación previo a su recirculación.
- c) Dificultades en la recuperación del catalizador.
- d) Necesidad de operar en muchos casos a presiones elevadas.

## 2.6 OXIDACION DE DERIVADOS p-SUSTITUIDOS DEL BENCENO EN FASE VAPOR

Los inconvenientes indicados para la oxidación de estos compuestos en fase líquida podrían evitarse con su oxidación en fase vapor si se dispusiera de catalizadores idóneos.

Para que la oxidación de derivados p-disustituídos del benceno en fase vapor sea apreciable se ha de trabajar a temperaturas de 250 a 450°C, en presencia de catalizadores adecuados. Los catalizadores reseñados en la bibliografía tienen pentóxido de vanadio como agente catalítico activo y en general contienen también  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y otros componentes; el soporte suele ser casi siempre alúmina, sílice o pumita (48) (49) (50) (51).

S.R. Rafikov y B.V. Suvorov en una investigación sobre la oxidación del p-cimeno en fase vapor con un catalizador de pentóxido de vanadio identifican como productos de reacción fundamentales ácidos p-toluico y tereftálico (con rendimientos bajos),  $\text{CO}_2$  y agua (52).

J.L. Infiesta y J. Aleman estudian la oxidación del p-cimeno con un catalizador de pentóxido de vanadio soportado sobre pumita, el rendimiento conjunto máximo de los ácidos tereftálico y p-toluico obtenido fue del 25% (53).

Bhattacharyya y Gulati obtienen por oxidación catalítica del p-xileno en fase vapor p-tolualdehído, p-benzoquinona y los ácidos maleico, p-toluico y tereftálico; los porcentajes de ácido p-toluico y tereftálico son siempre bajos (54).

En una investigación realizada en estos Laboratorios sobre oxidación de derivados p-disustituídos del benceno (56), se llega a la conclusión de que la obtención de ácido tereftálico por oxidación de p-cimeno y p-xileno, en fase vapor, presenta serias dificultades; los resultados sin embargo fueron mucho más esperanzadores en cuanto a la obtención de ácido p-toluico.

La breve revisión bibliográfica efectuada demuestra que los intentos efectuados sobre la oxidación en fase vapor de p-dialcohibencenos han conducido siempre a bajos rendimientos de ácido tereftálico, motivo de su falta de aceptación en la industria.

Más prometedores han resultado los procesos de oxidación en fase vapor de p-dialcohibencenos en presencia de amoniac (amino-oxidación), obteniéndose entonces el dinitrilo del ácido tereftálico. El interés de estos procesos radica en que partiendo de p-xileno se llega al citado dinitrilo con buenos rendimientos. Así, en una patente de la Farbenfabriken Bayer(56) se describe un proceso de preparación en fase vapor del dinitrilo del ácido tereftálico con rendimientos del 71%. Actualmente una gran parte de la investigación sobre la obtención del ácido tereftálico está dirigida en este sentido, siendo muy numerosos los artículos y patentes publicados (57) (58) (59) (60). En nuestro laboratorios y simultáneamente con este trabajo se desarrolla otro en tal sentido.

## 2.7 CONSIDERACIONES SOBRE LA OBTENCION DE DATOS CINETICOS

Para el desarrollo de un proceso catalítico heterogéneo continuo en fase gaseosa caben dos posibilidades: a) Lecho fijo y b) Lecho fluidizado, ambas referidas a la situación del sólido catalítico.

El lecho fijo presenta serios inconvenientes debido a la deficiente transmisión de calor que le caracteriza, sobre todo en el caso de reacciones fuertemente exotérmicas como las de oxidación catalítica. La utilización del lecho fluidizado presenta a este respecto algunas ventajas, como son una temperatura prácticamente uniforme y mucho mayor facilidad en el control de la misma, ya que el aporte y eliminación de calor es mucho más rápido, porque los coeficientes de transmisión de calor son considerablemente más elevados.

Por otra parte la técnica de lecho fluidizado presenta algunos inconvenientes: el caudal gaseoso a través del reactor viene limitado por la velocidad mínima de fluidización y por la velocidad de arrastre de las partículas del catalizador; la abrasión origina la formación de finos que salen con el gas efluyente; y la erosión de las paredes del reactor puede impurificar el catalizador.

En todo caso para un estudio cinético, en que la uniformidad de la temperatura es un factor fundamental, es aconsejable utilizar la técnica de lecho fluidizado que es la que se ha empleado en esta investigación.

Los datos experimentales necesarios para llegar a establecer el mecanismo de un proceso y deducir ecuaciones de velocidad para el mismo, se pueden obtener usando un reactor diferencial o un reactor integral.

Cuando un reactor tiene una altura de lecho catalítico suficientemente pequeña, para que al ser atravesado por la mezcla de reaccionantes, se originen en él variaciones muy pequeñas de composición, se dice que es diferencial. Por el contrario, reactor integral es aquel cuyo lecho catalítico tiene una altura medible, y por ello origina variaciones importantes en la composición de la mezcla reaccionante.

Dado que la velocidad de reacción viene expresada por el cociente  $\Delta n / \Delta (M/F_x)$ , en el reactor diferencial por permitir la medida directa de las magnitudes que figuran en el numerador y denominador, proporcionará directamente velocidades de reacción. En el reactor integral en cambio las velocidades de reacción se han de deducir como pendientes de las curvas experimentales de rendimientos  $n$  de cada producto frente a la razón  $M/F_x$  (entre la masa del catalizador  $M$  y el caudal de alimento  $F_x$ ). Los datos de velocidad obtenidos de esta forma vienen afectados de la imprecisión que lógicamente debe existir en la deducción gráfica o analítica de tangentes sobre una curva experimental.

Sin embargo, a pesar del inconveniente citado, los métodos de análisis disponibles no permitían la utilización del reactor diferencial; por ello se ha empleado el reactor integral para obtener los datos cinéticos.

## 2.8 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Teniendo en cuenta que:

1) El consumo de fibras, películas, etc. de polietileno tereftalato ha crecido con ritmo casi exponencial en los últimos años y no es previsible varíe tal tendencia en un futuro inmediato.

2) Uno de los productos para su fabricación, el dimetil tereftalato se fabrica a su vez preferentemente a partir de derivados p-disustituídos del benceno como p-cimeno y p-xileno. La riqueza forestal de nuestro país y su creciente industria petroquímica aseguran la disponibilidad tanto de uno como de otro de estos compuestos.

3) La oxidación directa de tales derivados en fase líquida y en una sola etapa ofrece los siguientes inconvenientes:

a) Utilización de un diluyente, ácido acético, etc., que plantea el problema de su recuperación y reciclaje, así como la necesidad de materiales especiales, resistentes a los mismos.

b) Necesidad de un catalizador disuelto o suspendido que debe recuperarse o descartarse con el consiguiente quebranto.

c) Empleo de presiones elevadas, para alcanzar las temperaturas de operación que encarecen el reactor y limitan por ello sus dimensiones.

d) Tiempos de retención de los reaccionantes en el reactor prolongados para alcanzar conversiones si han de evitarse recirculaciones excesivas.

e) Muchos de los reactores implican agitación mecánica suplementaria, así como sistemas complicados para el control térmico del proceso.

f) Acido tereftálico como producto final, que por sus propiedades físicas, se hace de difícil manejo en los tratamientos posteriores a que debe someterse.

4) La oxidación de los derivados en cuestión a ácido p-toluico no presenta excesivos problemas en fase líquida e incluso los datos disponibles no descartan su viabilidad en fase gaseosa.

5) La esterificación del ácido p-toluico en fase líquida, con miras a su oxidación ulterior no ofrece dificultades, pero requiere un equipo complejo.

6) La oxidación en fase líquida del p-toluato de metilo ofrece algunos de los inconvenientes indicados para la oxidación directa, 3).

7) Los procesos de oxidación en fase vapor ofrecen indudables ventajas; ninguno de los inconvenientes citados en 3) y facil recirculación de los reaccionantes no consumidos, si el rendimiento por paso es solo moderado, así como del catalizador, para su posible reactivación.

8) Los pobres rendimientos y selectividades alcanzados hasta ahora en los escasos trabajos sobre estos procesos de oxidación en fase vapor, se han debido a que siempre se ha intentado la oxidación directa a ácido tereftálico.

Se pensó estaba justificado explorar:

1) La esterificación del ácido p-toluico en fase vapor, con el fin de proteger el grupo carboxilo con miras a su oxidación ulterior.

2) La oxidación del p-toluato de metilo con aire en fase gaseosa.

Con tal fin se programó el siguiente plan de trabajo:

1) Montaje de una instalación con un reactor, de flujo, integral para el desarrollo del proceso en el seno de un lecho de catalizador fluidizado, que permitiera un buen control de las condiciones de reacción, con una fácil alimentación de los reaccionantes y recogida de los productos.

2) Puesta a punto de métodos analíticos rápidos y precisos para los productos de reacción.

3) Experimentación sobre la esterificación del ácido p-toluico con metanol en fase vapor.

4) Preparación de una gama de catalizadores de oxidación.

5) Experimentación sobre la oxidación del p-toluate de metilo a monometil tereftalato a fin de:

a) Evaluar la viabilidad del proceso; y si resultaba justificado,

b) Esclarecer los mecanismos y fijar los valores óptimos de las variables.

c) Deducir ecuaciones de velocidad que permitieran un análisis cuantitativo del proceso.

### 3. APARATO

El aparato utilizado se esquematiza en la Figura 3-1 y para su descripción se considerará dividido en cuatro partes claramente diferenciadas:

Reactor

Sistema de alimentación de los reaccionantes

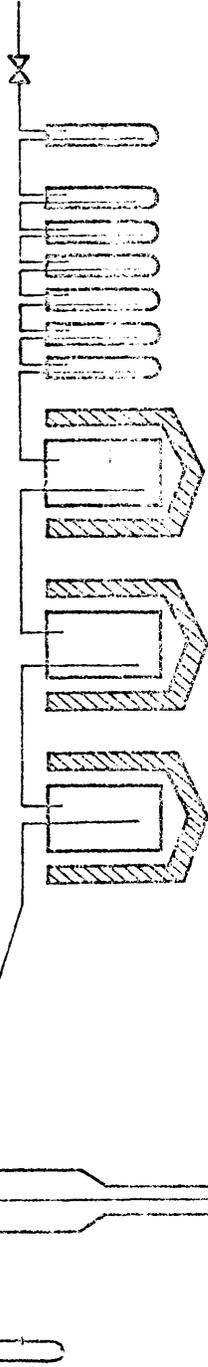
Sistema de recogida de los productos de reacción

Sistema de calefacción y aislamiento

#### 3.1 REACTOR

Los experimentos han sido realizados en un reactor de vidrio neutro "Pobel", cuyas dimensiones se indican en la Figura 9-1 del Apéndice 9.1, consiste en un tubo cilíndrico que en su parte inferior lleva una placa porosa que sirve de soporte al catalizador y al mismo tiempo permite una distribución homogénea de la mezcla gaseosa reaccionante; por su parte superior se ensancha con objeto de aminorar el arrastre de finos de catalizador por la corriente gaseosa de salida al ser menor la velocidad del gas debido al aumento de sección. Este ensanchamiento dispone de una entrada para la sonda termométrica que al mismo tiempo permite cargar y descargar el catalizador, de una toma de presión y de una salida de los productos de reacción. El reactor se une por articulación de rótula al sistema de alimentación de reaccionantes y al sistema de recogida de productos.

sonda termométrica



COLECTORES

BOBOTEADORES

ESQUEMA GENERAL DE

APARATO.

REACTOR

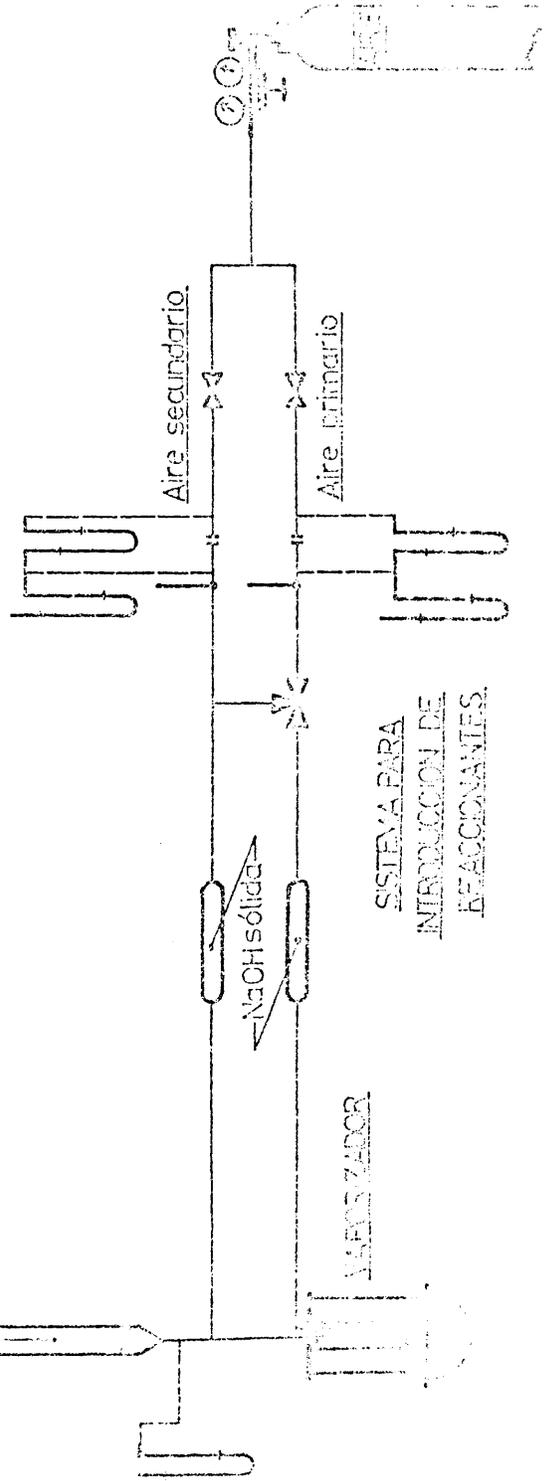


Fig.31

### 3.2 SISTEMA DE ALIMENTACION DE LOS REACCIONANTES

Con objeto de poder variar la relación molar de forma sencilla, se dividió el caudal de aire de alimentación en dos corrientes:

- 1) Aire primario, encargado de arrastrar el compuesto orgánico e introducirlo en el reactor, y
- 2) Aire secundario, el necesario para completar la relación molar deseada.

Los reaccionantes: p-tolueno de metilo y aire se introducen en el reactor a través de una pieza especialmente diseñada (ver Apéndice 9.1) que sirve de unión entre el vaporizador de p-tolueno de metilo y el reactor, y que además dispone de una entrada para el aire secundario y de una toma de presión.

La escasa presión de vapor del p-tolueno de metilo por debajo de 100°C, no permitió utilizar un termostato de agua para la calefacción del vaporizador; para conseguir el caudal deseado de forma constante, fue necesario introducir el vaporizador en un matraz de cabeza separable equipado con un refrigerante de reflujo, en el interior del cual podía hacerse hervir cualquier líquido, Figura 3-2. El vaporizador se disponía en la parte ocupada por los vapores de forma que sobre su superficie externa condensaba el vapor del líquido hirviente. Este sistema tenía la ventaja de mantener una temperatura muy constante en el vaporizador ya que venía determinada por la temperatura de ebullición del líquido a la presión ambiente, por otra parte el coeficiente individual de transmisión de calor de un vapor condensando es muy elevado y como el caudal de calor necesario para la vaporización del p-tolueno de metilo alimentado es muy pequeño, hace que muy aproximadamente la temperatura del p-tolueno de metilo líquido (funde a 33°C) en el interior del vaporizador sea la de condensación del líquido calefactor empleado, que en los experimentos de oxidación fue agua destilada.

SISTEMA PARA ALIMENTACION DEL p-TOLUATO DE METILO.

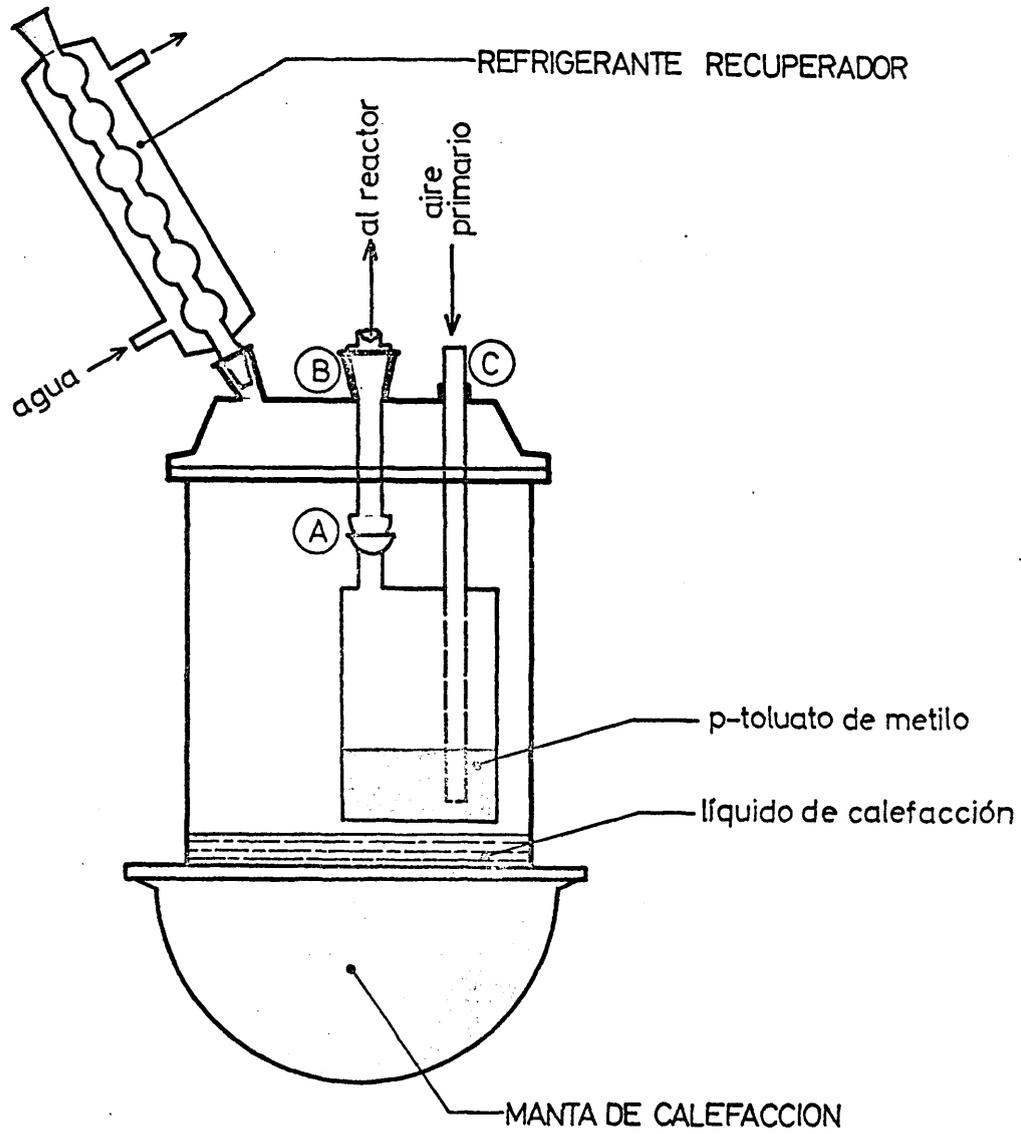


Fig.3.2

Esta circunstancia adquiere especial importancia en los experimentos de esterificación en que hay que alimentar ácido p-toluico; este compuesto es un sólido muy fijo de alto punto de fusión (180°). Era preciso mantenerlo líquido en el vaporizador y a una temperatura suficiente para conseguir, haciendo burbujear a su través el gas primario (en este caso nitrógeno), el caudal de alimentación deseado. Se utilizó para ello dietilenglicol como líquido calefactor (temperatura de ebullición 245°C).

Una botella de aire comprimido conectada a los circuitos de aire primario y secundario permitía la alimentación de éste. En ambos circuitos de aire se hallaban intercalados: una válvula de aguja para la regulación del caudal, un diafragma medidor y un tubo relleno con pastillas de NaOH para eliminar el vapor de agua y el anhídrido carbónico que pudiera llevar. (Evidentemente el aire comprimido a 150 Kg/cm<sup>2</sup> está totalmente exento de vapor de agua y CO<sub>2</sub>, pero en algunos experimentos se utilizó un compresor que tomaba el aire del ambiente). En el circuito de aire primario se intercaló además una llave de tres vías, que permitía desviar la corriente de aire primario en el periodo no estacionario previo a la realización de un experimento y comunicarla con el circuito de aire secundario; esto supone alcanzar las condiciones estacionarias con los caudales de aire primario y secundario ya fijados, y en el momento de empezar el experimento bastaba cambiar la posición de la llave de tres vías, con lo que el caudal total a través del reactor permanecía constante antes y después.

En los experimentos de esterificación, se utilizó nitrógeno como gas portador de los reaccionantes para asegurar el caudal de fluidización necesario. En este caso la alimentación de metanol se hacía de la siguiente forma: el metanol se disponía en un depósito elevado cerrado conectado a la toma de presión de la base del reactor, para que ambos se encontraran a la misma presión y no influyeran en el caudal las condiciones de presión en el reactor, el caudal de metanol se regulaba por una válvula de aguja y se medía mediante un rotámetro. El metanol

pasaba luego a un vaporizador relleno de anillos Raschig, calentado electricamente y a través del cual pasaba una corriente de nitrógeno que introducía el vapor de metanol en el reactor.

### 3.3 SISTEMA DE RECOGIDA DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

En los experimentos de esterificación se dispusieron tres colectores, enfriados con aire líquido excepto el primero para evitar tensiones y posible rotura. Se tomaron muestras del gas efluyente y se analizaron en el cromatógrafo de gases para tener la seguridad de que era suficiente ese número de colectores y no se producían pérdidas de producto al exterior.

En los experimentos de oxidación los productos de reacción se producen en forma de nieblas sólidas muy difíciles de retener, para ello se pensó primero en un sistema de dos placas filtrantes en paralelo, que mediante dos llaves de tres vías permitía cambiar una por la otra cuando la presión dentro del reactor alcanzaba un cierto valor fijado anteriormente. Un sistema de alarma, conectado al manómetro de mercurio que mide la presión dentro del reactor, avisaba mediante un piloto y un zumbador el momento en que debía realizarse el cambio de placa. Mientras una placa estaba funcionando, la otra se desobturaba haciendo pasar a su través etanol absoluto que disuelve los productos de reacción.

Este método fue desechado por producir una variación constante aunque sinusoidal de la presión en el interior del reactor y requerir una atención permanente ya que a veces la presión en el interior del reactor subía a una velocidad muy apreciable.

El sistema de dos placas en paralelo se sustituyó por un colector con un relleno de vidrio bañado parcialmente con etanol absoluto, precedido de dos colectores enfriados en una mezcla de hielo y sal.

Los gases que salían de este último colector pasaban a continuación por un tren de retención de seis burbujeadores con 50 cc. de NaOH  $\approx$  2N para retener el CO<sub>2</sub> producido y a con-

tinuación un burbujeador con  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  para detectar el escape de  $\text{CO}_2$  en el caso de que se produjese.

En las últimas series de experiencias se substituyó el etanol absoluto por una mezcla piridina/agua en la proporción 1/3 que disuelve mejor los productos de reacción. En este último caso, para evitar que los vapores de piridina arrastrados interfirieran en la determinación del  $\text{CO}_2$  en la disolución de  $\text{NaOH}$ , se intercalaba un burbujeador con clorhídrico diluido entre los colectores y el tren de burbujeadores de  $\text{NaOH}$  2N.

El gas de salida del último burbujeador sale a la atmósfera a través de una válvula que introduciendo una pérdida de carga variable a voluntad, permitió mantener la presión de todos los experimentos aproximadamente constante:  $800 \pm 5$  mm Hg.

#### 3.4 SISTEMA DE CALEFACCION Y AISLAMIENTO

Es necesario un sistema de calefacción en el aparato que permita la vaporización de los reaccionantes, alcanzar la temperatura deseada en el lecho catalítico y mantenerla; por otra parte, es también necesario calorifugar y en algunos casos calentar determinados puntos del aparato, con el fin de evitar condensaciones ya que los productos de reacción son sólidos de elevado punto de ebullición.

En todos los casos se ha utilizado el sistema eléctrico de calefacción con hilo de resistencia adecuada.

El tubo de reacción va encamisado en otro tubo de vidrio más ancho, con lo cual se atenuan las pérdidas de calor al exterior sin perder la posibilidad de observar el lecho catalítico; en la sección anular entre estos dos tubos, simétricamente dispuestas van seis varillas recubiertas de refractario, sobre el cual se arrolla el hilo de resistencia. En cuanto al circuito eléctrico, las seis varillas van dispuestas formando dos sistemas en paralelo de tres varillas en serie, aún cuando por realizarse estas conexiones fuera de la funda de vidrio, el montaje es susceptible de modificación de una manera sencilla; en-

tre los extremos de esos dos sistemas se mantiene una diferencia de potencial variable mediante un autotransformador. En serie con el circuito eléctrico de calefacción del tubo de reacción se intercala un regulador de temperatura, que permite mantener la temperatura del lecho catalítico en un intervalo de  $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$  alrededor de la temperatura deseada. Todo el sistema de calefacción va montado independientemente del reactor, de forma que es factible sacar el reactor sin necesidad de desmontar este.

También es necesario calentar el ensanchamiento y la salida de productos del reactor, pues aunque los productos y alimento no reaccionado salen de la masa catalítica a elevada temperatura, cualquier disminución de esta puede provocar su condensación dados sus elevados puntos de ebullición. Por su forma y accesorios es difícil adoptar una disposición análoga a la del tubo de reacción, por lo cual se empleó un doble tubo de uralita en cuya sección anular va dispuesta la resistencia de calefacción arrollada al de menor diámetro y rellena la sección anular de lana de roca con el fin de atenuar las pérdidas de calor.

También es preciso calentar la pieza de unión del vaporizador de p-toluato de metilo con la entrada del reactor, para ello se emplea hilo de resistencia arrollado sobre la propia pieza y aislado con polvo de amianto amasado con agua.

El matraz de cabeza separable en cuyo interior se encuentra el vaporizador de p-toluato de metilo y el líquido de calefacción se calienta mediante una manta eléctrica.

## 4. PROCEDIMIENTO

### 4.1 PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO

Las variables que se fijan en cada experimento son:

Temperatura

Relación  $M/F_x$  y

Relación molar  $O_2$ /p-toluato de metilo

El caudal total de aire empleado se mantuvo constante en todos los experimentos, y por tanto el caudal de oxígeno; luego dada la relación molar, queda determinado el caudal de p-toluato de metilo que habrá de emplearse. Y conocido éste queda definida la masa de catalizador para un valor dado de la relación  $M/F_x$ .

Mediante el calibrado del vaporizador (ver Apéndice 9.1) puede determinarse el caudal de aire primario necesario y por tanto el caudal de aire secundario.

### 4.2 DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

Una vez introducida la masa de catalizador pesada en el reactor, se abre la botella de aire comprimido y se fijan los caudales de aire primario y secundario previstos, con la llave de tres vías del circuito de aire primario comunicando con el circuito de aire secundario. Se ajusta el regulador de temperatura a la deseada y se conecta el registrador de temperatura. En este momento se cierran todos los circuitos eléctricos de calefacción del aparato. El vaporizador de p-toluato de metilo ha sido pesado inicialmente y anotado su peso.

Cuando el líquido de calefacción (agua destilada) del vaporizador de p-tolueno de metilo esté hirviendo de una forma continua y en el lecho catalítico, se ha alcanzado la temperatura de reacción deseada, se ajusta la temperatura de los reaccionantes a la entrada en el reactor a unos 5-6°C por debajo de la temperatura de reacción, mediante un reostato conectado en serie con el circuito de calefacción de esta zona; y la temperatura del ensanchamiento y salida de productos del reactor a unos 10-20°C por encima de la temperatura de reacción.

Cuando se alcanzan y mantienen las temperaturas de trabajo en los distintos puntos del aparato se acopla el sistema de recogida de productos, y mediante la válvula que se encuentra al final de este sistema se ajusta la presión en la entrada del reactor a unos 800 mm Hg + 1/2 (caída de presión en el lecho catalítico en mm Hg) de forma que la presión media en éste sea 800 mm Hg.

Para iniciar el experimento, basta comunicar el circuito de aire primario con el vaporizador de p-tolueno de metilo y poner en marcha el cronómetro.

Para terminar el experimento, basta comunicar el circuito de aire primario con el circuito de aire secundario y parar el cronómetro.

La duración de los experimentos osciló entre 50 y 200 minutos.

Los productos de reacción se recogen en etanol absoluto, calentando para tener una disolución homogénea y aforando a 50 cc. El análisis se realiza por cromatografía en fase gaseosa. En las últimas series de experimentos los productos se recogen en piridina-agua 1/3, se aforan a 250 cc., y el análisis se realiza conjuntamente por cromatografía en fase gaseosa y valoración pH-métrica.

Los burbujeadores de NaOH para retener el CO<sub>2</sub>, se lavan con agua destilada y el líquido se afora a 500 cc., el aná-

lisis del  $\text{CO}_2$  recogido se realiza por valoración pH-métrica.

El vaporizador de p-tolueno de metilo, se seca cuidadosamente y se deja enfriar; una nueva pesada de éste permite determinar el p-tolueno de metilo alimentado durante el experimento.

En cada experimento se medían las siguientes magnitudes:

$P_{\text{atm.}}$	presión atmosférica, mm Hg
$P_{\text{p.d.}}$	presión después del diafragma medidor, mm Hg
$P_i$	presión en la entrada del reactor, mm Hg
$\Delta P$	pérdida de presión a través del lecho catalítico, mm Hg
$T_a$	temperatura ambiente, °C
$T_{\text{p.d.}}$	temperatura después del diafragma medidor, °C
$\Delta h_1$	lectura del manómetro diferencial correspondiente al diafragma medidor del caudal de aire primario, cm $\text{H}_2\text{O}$
$\Delta h_2$	lectura del manómetro diferencial correspondiente al diafragma medidor del caudal de aire secundario, cm $\text{H}_2\text{O}$
$M$	masa de catalizador, gr.
$\Delta m$	masa de p-tolueno de metilo alimentado, gr.
$\theta$	tiempo de duración del experimento, minutos

La temperatura del lecho catalítico era medida cada 80 segundos y registrada; el registro gráfico permitía determinar la temperatura media de reacción y la desviación máxima.

Los cálculos efectuados con estas magnitudes se indican en el Apéndice 9.2

## 5. RESULTADOS

### 5.1 ESTERIFICACION DEL ACIDO p-TOLUICO

Para estudiar la esterificación del ácido p-toluico con metanol se realizaron tres experimentos útiles, representados por A-1, A-2 y A-3. Se empleó como catalizador silicato aluminico y los productos de reacción identificados fueron: ácido p-toluico y metanol sin reaccionar, p-toluato de metilo y eter dimetílico. Los reaccionantes: ácido p-toluico y metanol se introdujeron en el reactor mediante dos corrientes de nitrógeno que en conjunto proporcionaron un caudal constante en los tres experimentos de  $20 \text{ cm}^3/\text{segundo}$  en condiciones normales ( $0^\circ\text{C}$  y  $760 \text{ mm Hg}$ ), suficiente para asegurar el estado fluidizado del lecho catalítico. Las condiciones en que se realizaron estos experimentos y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 5-1.

Las variables consideradas son:

Temperatura en  $^\circ\text{C}$

Relación molar metanol/ácido p-toluico

$$\text{Relación } M/F_A = \frac{\text{Masa de catalizador en gramos}}{\text{Caudal de ácido p-toluico (mmoles/minuto)}}$$

Los resultados se expresan en:

$$n_{\text{ester}} = \frac{\text{moles de p-toluato de metilo}}{\text{moles de ácido p-toluico}}$$

$$n_{\text{eter}} = \frac{\text{moles de eter dimetílico}}{\text{moles de metanol}}$$

TABLA 5 -1

Esterificación del ácido p-toluico

Catalizador empleado: Silicato aluminico (SILAL)

Masa - 100 gramos

Experimento Nº	Temperatura °C	Relación molar metanol/ácido p-toluico	M/F A	n <sub>ester</sub>	n <sub>eter</sub>
A-1	300	4,0	950	0,865	0,155
A-2	320	4,0	950	0,910	0,130
A-3	320	2,5	950	0,895	0,085

## 5.2 OXIDACION DEL p-TOLUATO DE METILO

### 5.2.1 Selección del catalizador

Se ensayaron 3 catalizadores que se representan por C-1, C-2 y C-3, con los que se llevaron a cabo 12 experimentos útiles de B-1 a B-12 inclusive. En la Tabla 5-2 se indican las condiciones en que se realizaron estos experimentos; las variables consideradas son:

Temperatura en °C

Relación molar  $O_2$ /p-toluato de metilo

Relación  $M/F_x = \frac{\text{Masa de catalizador en gramos}}{\text{Caudal de p-toluato de metilo (mmoles/min)}}$

Los resultados de estos experimentos se hallan en la Tabla 5-3 en la que  $n_a$  representa el rendimiento neto de un cierto producto  $a$  expresado en:

moles de  $a$ /moles de p-toluato de metilo alimentados

El significado de los distintos subíndices de  $n$  utilizados es el siguiente:

- x p-toluato de metilo
- u monometil tereftalato
- s anhídrido carbónico
- m anhídrido maleico
- v ácido p-toluico

Los resultados se presentan además en función de tres magnitudes: Rendimiento, conversión y selectividad, cuyo significado se establece a continuación:

Rendimiento, % en moles =(Moles de alimento que se transforman en el producto interesante/moles de alimento ) 100

TABLA 5-2

Selección del catalizador: Condiciones de reacción

Experimento Nº	Catalizador utilizado	Masa de catali- zador (gramos)	Temperatura °C	Relación molar O <sub>2</sub> /p-toluido de metilo	M/F <sup>x</sup>
B-1	C-1	150	280	30	165
B-2	C-1	150	300	30	165
B-3	C-1	150	310	30	165
B-4	C-1	150	320	30	165
B-5	C-2	280	250	40	900
B-6	C-2	280	270	40	900
B-7	C-2	280	290	40	900
B-8	C-2	280	320	40	900
B-9	C-3	250	270	30	650
B-10	C-3	250	290	30	650
B-11	C-3	250	300	30	650
B-12	C-3	250	310	30	650

TABLA 5 - 3

Selección del catalizador: Resultados experimentales

Experimento No	$n_x$	$n_u$	$n_m$	$n_s$	Rendimiento % en moles	Conversión % en moles	Selectividad % en moles
B-1	0,580	0,050	0,145	0,225	5,0	42,0	11,9
B-2	0,220	0,065	0,350	0,365	6,5	78,0	8,3
B-3	0,080	0,060	0,460	0,384	6,0	92,0	6,5
B-4	0,015	0,055	0,520	0,405	5,5	98,5	5,6
B-5	0,860	0,135	-	0,005	13,5	14,0	96,5
B-6	0,775	0,215	-	0,010	21,5	22,5	95,5
B-7	0,655	0,240	-	0,105	24,0	34,5	69,5
B-8	0,365	0,265	-	0,370	26,5	63,5	41,7
B-9	0,745	0,080	-	0,175	8,0	25,5	31,4
B-10	0,655	0,135	-	0,310	13,5	34,5	37,7
B-11	0,455	0,145	-	0,400	14,5	54,5	25,7
B-12	0,320	0,140	-	0,540	14,0	68,0	20,6

Conversión, % en moles = (moles de alimento que se transforman/moles de alimento) 100

Selectividad, % en moles = (moles de alimento que se transforman en el producto interesante/moles de alimento que se transforman) 100

Evidentemente, para este caso particular:

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} &= n_u \cdot 100 \\ \text{Conversión} &= (1 - n_x) \cdot 100 \\ \text{Selectividad} &= (n_u / (1 - n_x)) \cdot 100 \end{aligned}$$

### 5.2.2 Estudio cinético del proceso con el catalizador seleccionado

#### 5.2.2.1 Experimentos previos

Con el catalizador seleccionado C-2, se efectuaron 16 experimentos antes de emprender el estudio cinético, con objeto de estudiar la variación de la actividad del catalizador con el tiempo y seleccionar los valores de la temperatura y de la relación molar más aconsejables.

Los experimentos B-13 a B-21, se realizaron con 280 gramos de catalizador recién activado y en condiciones fijas: Temperatura, relación molar y relación  $M/F_x$  constantes. Pero cada uno de ellos corresponde a una edad distinta del catalizador, con objeto de estudiar la variación de la actividad de este con el tiempo de utilización.

En la Tabla 5-4 se expresan los resultados de estos experimentos con indicación de la edad del catalizador (tiempo durante el cual ha sido utilizado) en cada uno de ellos. La edad del catalizador ha sido calculada de la siguiente forma:

Si es A el tiempo en minutos que una masa determinada de catalizador ha sido utilizada antes de realizar un experimen-

TABLA 5-4

Expérimientos previos: Variación de la actividad del catalizador con el tiempo de utilización

Temperatura - 300°C  
 Relación molar O<sub>2</sub>/p-toluato de metilo - 40  
 Relación M/F<sub>x</sub> - 900  $\frac{\text{(gr. catalizador) (minuto)}}{\text{mmoles p-toluato de metilo}}$

Experimento	Duración minutos	Edad del catalizador minutos	n <sub>x</sub>	n <sub>u</sub>	Rendimiento % en moles	Selectividad % en moles
B-13	50	25	0,618	0,268	26,8	70,1
B-14	50	75	0,631	0,251	25,1	68,0
B-15	50	125	0,642	0,242	24,2	67,5
B-16	50	225	0,638	0,245	24,5	67,7
B-17	50	375	0,645	0,240	24,0	67,6
B-18	50	625	0,641	0,239	23,9	66,5
B-19	100	275	0,642	0,243	24,3	68,0
B-20	150	475	0,639	0,242	24,2	67,5
B-21	200	750	0,640	0,247	24,7	68,6

TABLA 5-5

Experimentos previos: Influencia de la temperatura y de la relación molar

$M/F_x = 900$   
 (gr. catalizador) (minuto)  
 mmoles p-toluato de metilo

Experimento Nº	Temperatura °C	Relación molar O <sub>2</sub> /p-toluato de metilo	n <sub>x</sub>	n <sub>u</sub>	Rendimiento % en moles	Selectividad % en moles
B-22	250	40	0,860	0,135	13,5	96,5
B-23	270	40	0,775	0,215	21,5	95,5
B-24	290	40	0,655	0,240	24,0	69,5
B-25	320	40	0,365	0,265	26,5	41,7
B-26	300	15	0,650	0,235	23,5	67,0
B-27	300	30	0,635	0,247	24,7	67,6
B-28	300	50	0,620	0,253	25,3	66,5

to de duración B minutos, la edad media del catalizador para este experimento es evidentemente:  $A + (B/2)$  minutos.

Los experimentos B-22 a B-25, se realizaron también con 280 grámos de catalizador a relación molar y relación  $M/F_x$  constantes y variando la temperatura de reacción.

Los experimentos B-26 a B-28, se llevaron a cabo también con 280 gramos de catalizador a temperatura y relación  $M/F_x$  constantes y variando la relación molar.

Los resultados de estos experimentos se encuentran en la Tabla 5-5.

#### 5.2.2.2 Experimentos cinéticos

Para el estudio cinético del proceso se efectuaron en total 40 experimentos útiles, con el catalizador seleccionado C-2 y con valores de las variables: Temperatura y relación molar, previamente seleccionados también.

Los cuatro primeros experimentos (Serie 0) se llevaron a cabo en condiciones fijas de: Temperatura, relación molar y relación  $M/F_x$ , variando simultáneamente la masa de catalizador y el caudal total de alimentación,  $F_T$  (mmoles/minuto) para que las relaciones anteriores permanecieran constantes.

A continuación se realizaron 6 series de 6 experimentos cada una, en las siguientes condiciones:

	<u>Temperatura</u>	<u>Relación molar</u>
Serie I	260	16
Serie II	260	48
Serie III	280	16
Serie IV	280	48
Serie V	300	16
Serie VI	300	48

La presión media en el lecho de catalizador permaneció constante en todos los experimentos e igual a  $800 \pm 5$  mm Hg. También se mantuvo constante el caudal total de aire alimentado  $60,8 \pm 0,5$  mmoles/minuto. El caudal de p-toluate de metilo alimentado fue de  $0,80$  mmoles/minuto para los experimentos con relación molar 16 y de  $0,27$  mmoles/minuto para los experimentos con relación molar 48. En cada serie de experimentos se varió la masa de catalizador del lecho; los valores utilizados fueron: 50, 100, 150, 200, 280 y 400 gramos para los experimentos realizados a 280 y 300°C; y 100, 150, 200, 250, 280 y 400 gramos para los experimentos realizados a 260°C.

Los resultados se resumen en las Tablas 5-6, 5-7, 5-8, y 5-9.

En las tres últimas Tablas el rendimiento de anhídrido carbónico  $n_s$  se ha expresado dividido por 9, para de esta forma conocer el número de moles de p-toluate de metilo (9 átomos de carbono) que se transforman a  $CO_2$ .

$$n'_s = n_s/9$$

TABLA 5 -6

Estudio cinético: Catalizador C-2. Experimentos Serie 0

Experimento Nº	Temperatura °C	Relación molar O <sub>2</sub> /p-toluato de metilo	F <sub>T</sub>	F <sub>x</sub>	M	M/F <sub>x</sub>	n <sub>x</sub>	n <sub>u</sub>	n <sub>v</sub>	n <sub>s</sub>
0-1	300	15,8	40,5	0,525	200	381	0,580	0,255	0,072	0,927
0-2	300	15,9	51,3	0,665	250	376	0,575	0,258	0,075	0,918
0-3	300	15,8	60,3	0,781	300	384	0,595	0,240	0,070	0,860
0-4	300	16,0	79,5	1,030	400	388	0,573	0,257	0,060	0,988

TABLA 5-7

Estudio cinético: Catalizador C-2. Experimentos Serie I y II

Experimento Nº	Temperatura °C	Relación molar O <sub>2</sub> /p-toluato de metilo	M/F <sub>x</sub>	n <sub>x</sub>	n <sub>u</sub>	n <sub>v</sub> *	n <sub>s</sub>
I-1	260	15,7	125,0	0,955	0,045	0	= 0
I-2	260	16,2	187,5	0,945	0,055	0	= 0
I-3	260	16,1	250	0,920	0,080	0	= 0
I-4	260	15,9	312	0,905	0,095	0	= 0
I-5	260	16,0	350	0,890	0,105	0	0,005
I-6	260	15,6	500	0,850	0,140	0	0,010
II-1	260	47,5	370	0,941	0,059	0	= 0
II-2	260	47,6	555	0,908	0,092	0	= 0
II-3	260	47,8	740	0,885	0,115	0	= 0
II-4	260	47,6	925	0,862	0,133	0	0,005
II-5	260	47,7	1038	0,840	0,152	0	0,008
II-6	260	47,8	1480	0,790	0,198	0	0,012

\* No se detectó ácido p-toluico entre los productos de reacción a esta temperatura.

TABLA 5-8

Estudio cinético: Catalizador C-2. Experimentos Series III y IV

Experimento Nº	Temperatura °C	Relación molar O <sub>2</sub> /p-toluido de metilo	M/F <sub>x</sub>	n <sub>x</sub>	n <sub>u</sub>	n <sub>v</sub> *	n' n <sub>s</sub>
III-1	280	15,6	62,5	0,960	0,040	0	≈ 0
III-2	280	16,2	125,0	0,925	0,070	0	0,005
III-3	280	16,1	187,5	0,895	0,097	0	0,008
III-4	280	16,2	250	0,860	0,125	0	0,015
III-5	280	15,9	350	0,800	0,178	0	0,022
III-6	280	15,7	500	0,740	0,230	0	0,030
IV-1	280	47,4	185	0,955	0,045	0	≈ 0
IV-2	280	47,3	370	0,905	0,090	0	0,005
IV-3	280	47,6	555	0,870	0,122	0	0,008
IV-4	280	47,8	740	0,835	0,155	0	0,010
IV-5	280	47,6	1038	0,765	0,215	0	0,020
IV-6	280	47,8	1480	0,685	0,280	0	0,035

\* No se detectó ácido p-toluido entre los productos de reacción a este temperatura.

TABLA 5-9

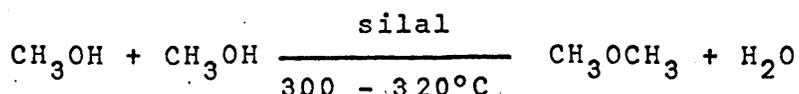
Estudio cinético: Catalizador C-2. Experimentos Serie V y VI

Experimento Nº	Temperatura °C	Relación molar O <sub>2</sub> /p-toluoato de metilo	M/F <sub>x</sub>	n <sub>x</sub>	n <sub>u</sub>	n <sub>v</sub>	n <sub>s</sub>
V-1	300	16,0	62,5	0,940	0,060	≈ 0	≈ 0
V-2	300	15,8	125,0	0,884	0,105	0,006	0,005
V-3	300	16,1	187,5	0,815	0,150	0,013	0,022
V-4	300	15,6	250	0,751	0,190	0,025	0,034
V-5	300	15,8	350	0,639	0,235	0,053	0,073
V-6	300	15,9	500	0,438	0,280	0,124	0,158
VI-1	300	47,6	185	0,930	0,065	≈ 0	0,005
VI-2	300	47,5	370	0,852	0,125	0,008	0,015
VI-3	300	47,8	555	0,783	0,174	0,018	0,025
VI-4	300	47,7	740	0,713	0,210	0,032	0,045
VI-5	300	47,8	1038	0,585	0,270	0,065	0,080
VI-6	300	47,9	1480	0,375	0,340	0,135	0,150

## 6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

### 6.1 ESTERIFICACION DEL ACIDO p-TOLUICO

Los tres experimentos de esterificación realizados, demuestran que la reacción desarrollada en fase vapor con catalizador (silicato aluminico) tiene lugar de una forma practicamente cuantitativa a temperaturas de unos 320°C y relación molar metanol/ácido p-toluico =4; en estas condiciones se obtuvo un rendimiento del 91%, con una selectividad con respecto al ácido p-toluico del 100%. Sin embargo, como el catalizador utilizado en los experimentos de esterificación (silal), es un catalizador de deshidratación, el metanol sufre parcialmente una deshidratación intermolecular a éter dimetílico:



que supone un consumo de metanol por una reacción simultánea no deseable; en las condiciones anteriores el 13% del metanol alimentado se deshidratava intermolecularmente a éter dimetílico.

El experimento A-3 realizado con una relación molar más baja, metanol/ácido p-toluico = 2,5 demostró que el consumo de metanol, por deshidratación a éter dimetílico puede aminorarse considerablemente disminuyendo la relación molar; en dicho experimento el consumo de metanol por esta reacción secundaria fue del 8,5% sobre el total alimentado.

Asimismo se deduce tambien de los tres experimentos realizados que el aumento de la temperatura favorece el rendimiento del proceso de esterificación y disminuye el consumo de metanol por deshidratación a éter dimetílico.

## 6.2 OXIDACION DEL p-TOLUATO DE METILO

### 6.2.1 Selección del catalizador

#### 6.2.1.1 Catalizadores preparados y ensayados

Se prepararon tres catalizadores, en los que el agente catalítico activo, fue siempre  $V_2O_5$  que es el compuesto más comunmente citado en la bibliografía para este tipo de procesos (61), (62); (63). La composición de estos catalizadores se detalla en la Tabla 6-1. Dos de ellos tiene como soporte alúmina calcinada, cuyas especiales características de elevada dureza y buena conductividad térmica la hacen aconsejable para conseguir una buena fluidización sin excesiva formación de finos por abrasión. El soporte del tercero es gel de sílice aconsejable en muchos casos por su gran desarrollo superficial. En el Apéndice 9.2 se dan detalles sobre el método de preparación de todos ellos.

TABLA 6-1

Composición de los catalizadores ensayados

Catalizador	Soporte	$SO_4K_2$ %	$V_2O_5$ %	$MoO_3$ %	Molibdato de hierro %	$P_2O_5$ %
C-1	Gel de sílice	33,0	10,0	--	-	-
C-2	Alúmina	--	10,0	2,0	1,0	1,5
C-3	Alúmina	--	10,0	--	-	-

Todos los % son en peso.

### 6.2.1.2 Estudio comparativo

En las Figuras 6-1, 6-2 y 6-3 se representan los datos de las Tablas 5-2 y 5-3 correspondientes a los catalizadores C-1, C-2 y C-3, respectivamente. Aún cuando la comparación entre dos catalizadores para un determinado proceso debe hacerse en las condiciones óptimas de rendimiento de cada uno de ellos, la diferencia en la bondad de los tres catalizadores ensayados para el proceso en estudio es de tal magnitud que hace innecesaria una comparación mas estricta.

Mientras que con el catalizador C-2 se consiguen, a temperaturas bajas, selectividades superiores al 95%, el catalizador C-1 conduce preferentemente a anhídrido maleico y la selectividad para el proceso deseado es inferior al 10%, y el catalizador C-3 muestra una actividad oxidante muy considerable, que motiva que una gran parte del p-tolúato de metilo alimentado se quemara totalmente a  $\text{CO}_2$ ; en los experimentos realizados con este último catalizador la selectividad no fue nunca superior al 40%.

También al comparar los rendimientos resulta preferible el catalizador C-2. Con este catalizador se obtienen rendimientos superiores al 25% por paso, mientras que con el C-1 el rendimiento no excede nunca en los experimentos realizados del 7% y con el C-3 del 15%.

### 6.2.2 Estudio cinético del proceso con el catalizador seleccionado

#### 6.2.2.1 Experimentos previos

##### 6.2.2.1.1 Variación de la actividad del catalizador con el tiempo

En la Figura 6-4 se han representado los datos de la Tabla 5-4, de la forma rendimiento y selectividad de monometil-tereftalato frente a la edad del catalizador. En ella se observa que, a partir de los 100 minutos de utilización, el rendimiento

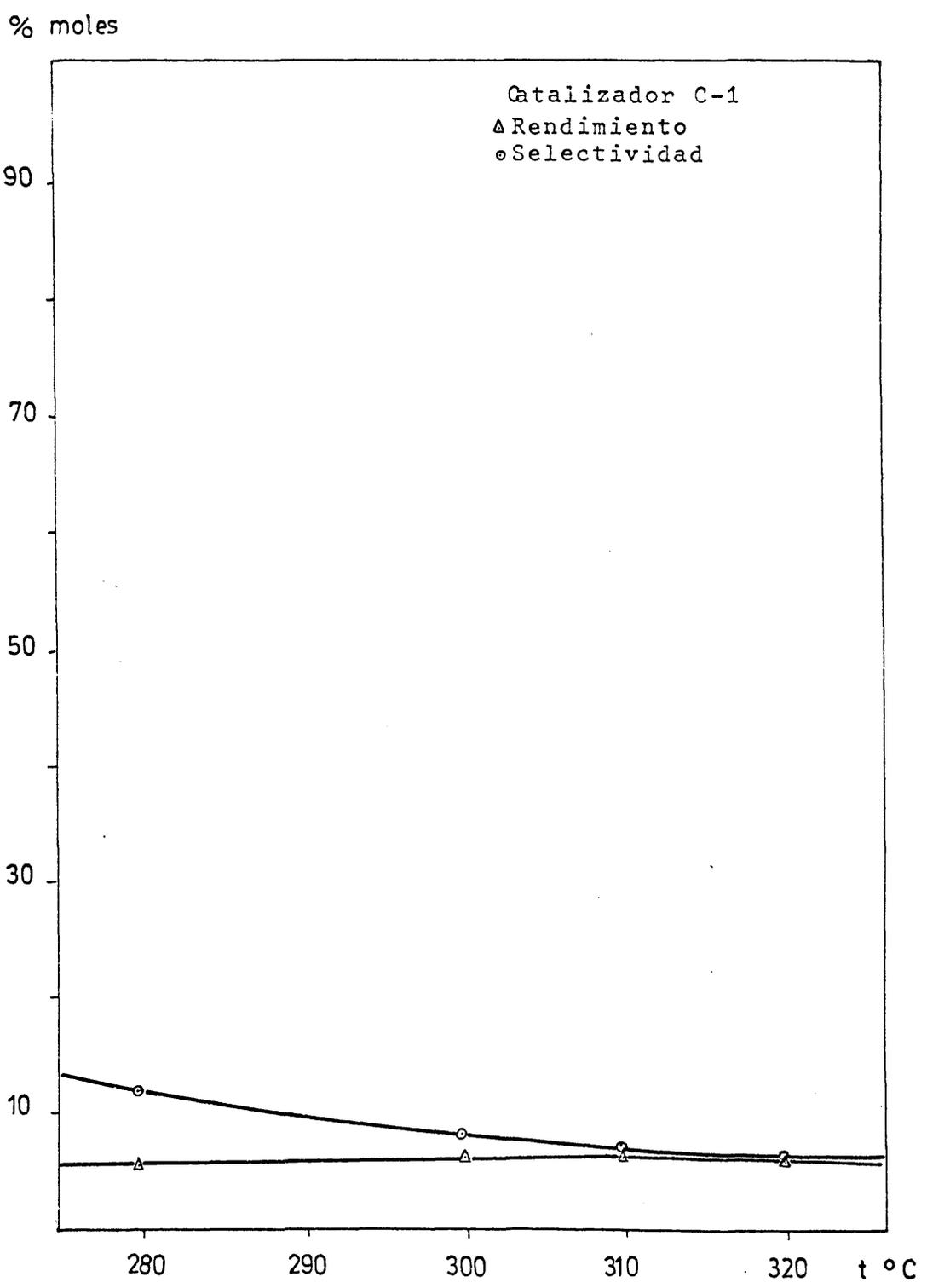


FIGURA 6-1

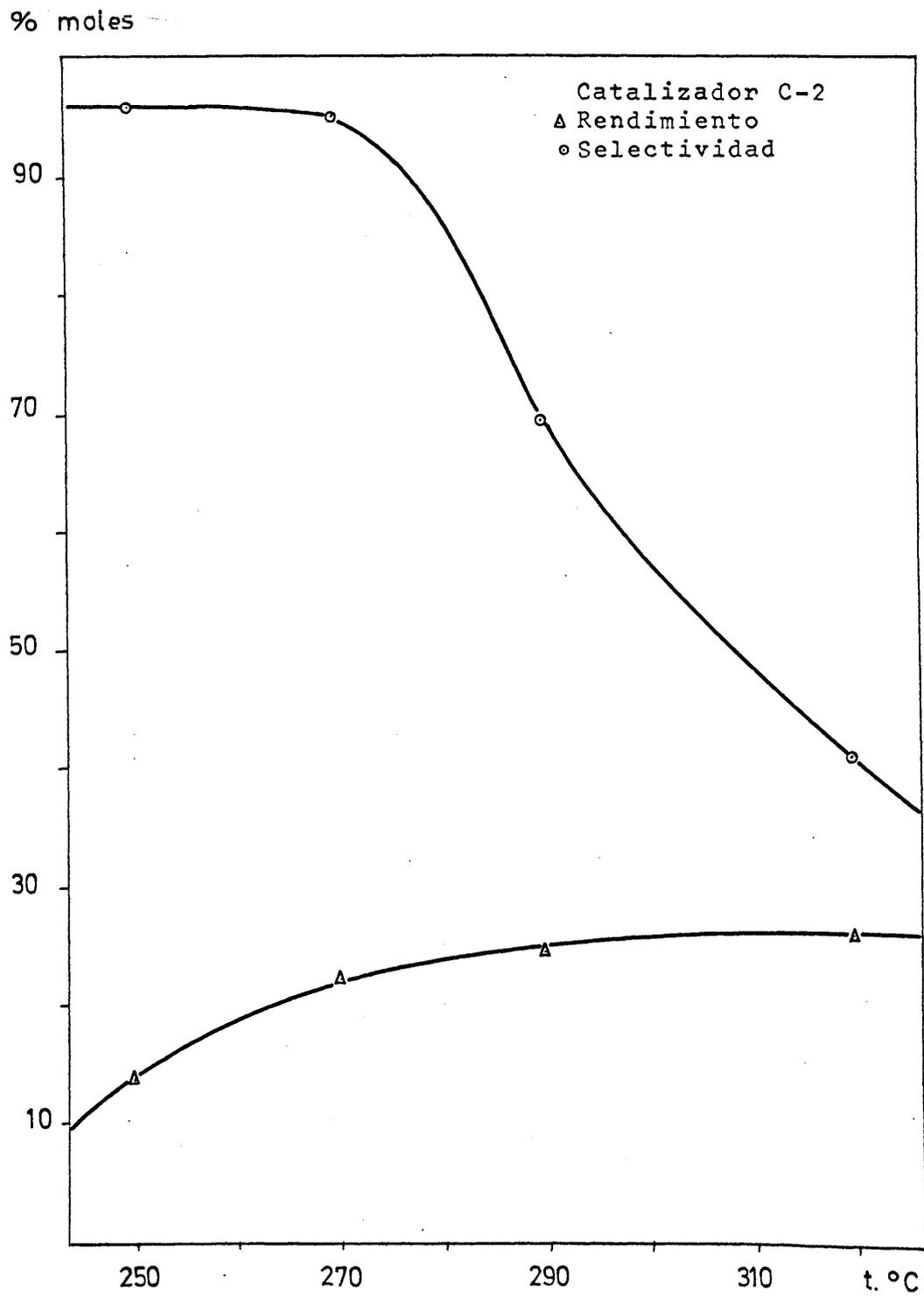


FIGURA 6-2

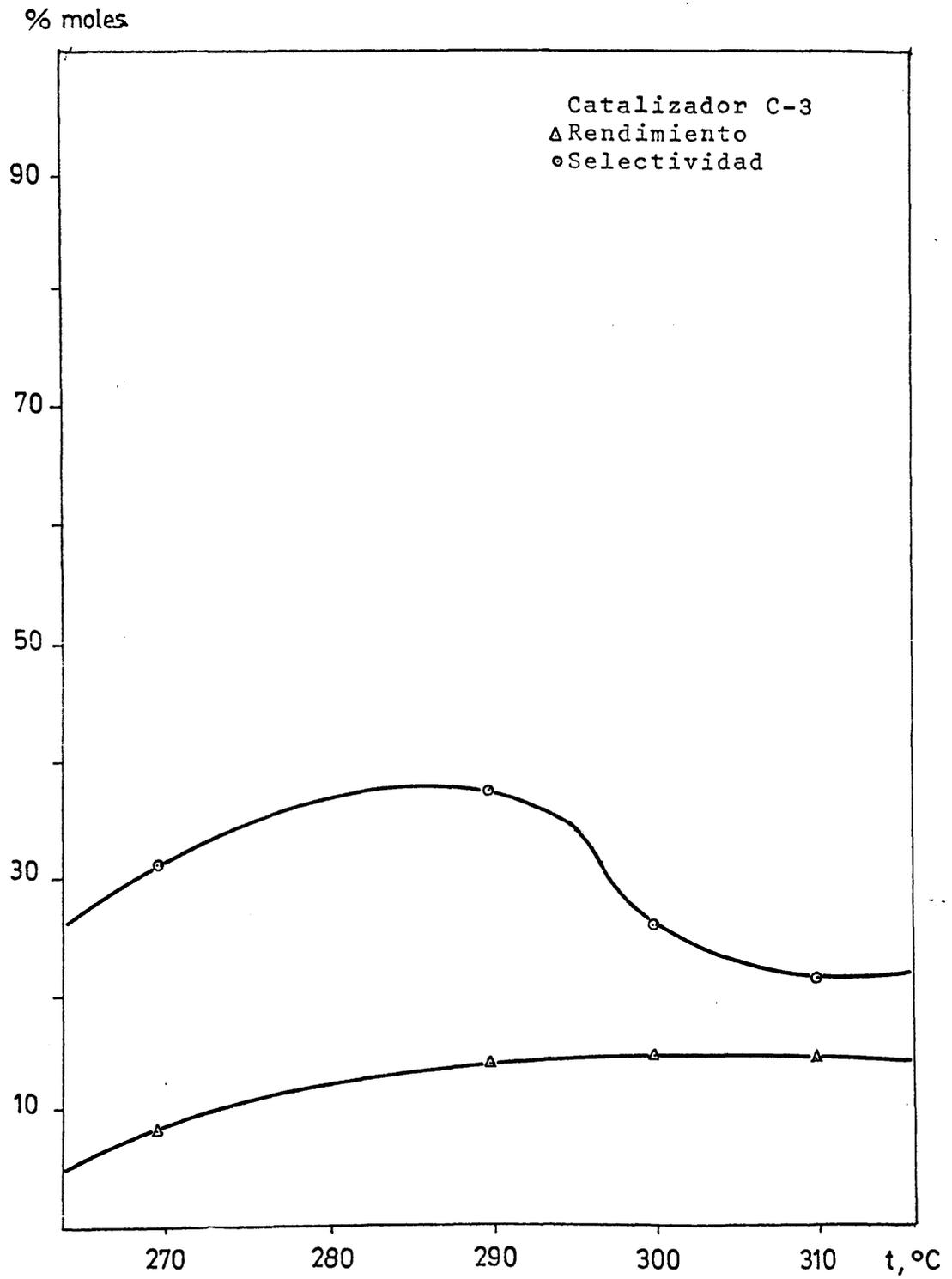


FIGURA 6-3

to y la selectividad permanecen practicamente constantes hasta los 750 minutos explorados. En el periodo inicial, la actividad del catalizador respecto a la reacción deseada es mayor, ya que tanto el rendimiento como la selectividad lo son. El hecho de que una vez perdida esta superreactividad inicial en los 100 primeros minutos, hasta los 750 minutos de utilización no disminuya la actividad del catalizador, no permite asegurar que esto no suceda para tiempos mayores; en una investigación realizada en estos Laboratorios con un catalizador de composición similar para oxidación de furfural a anhídrido maleico (64), se encontró una disminución de la actividad del catalizador entre las 11 y las 12 horas de empleo (660-720 minutos); es probable que para el proceso de oxidación de p-toluato de metilo a monometilterefalato que se verifica con conversiones muy inferiores esa disminución de la actividad del catalizador se produzca para tiempos de utilización mas elevados.

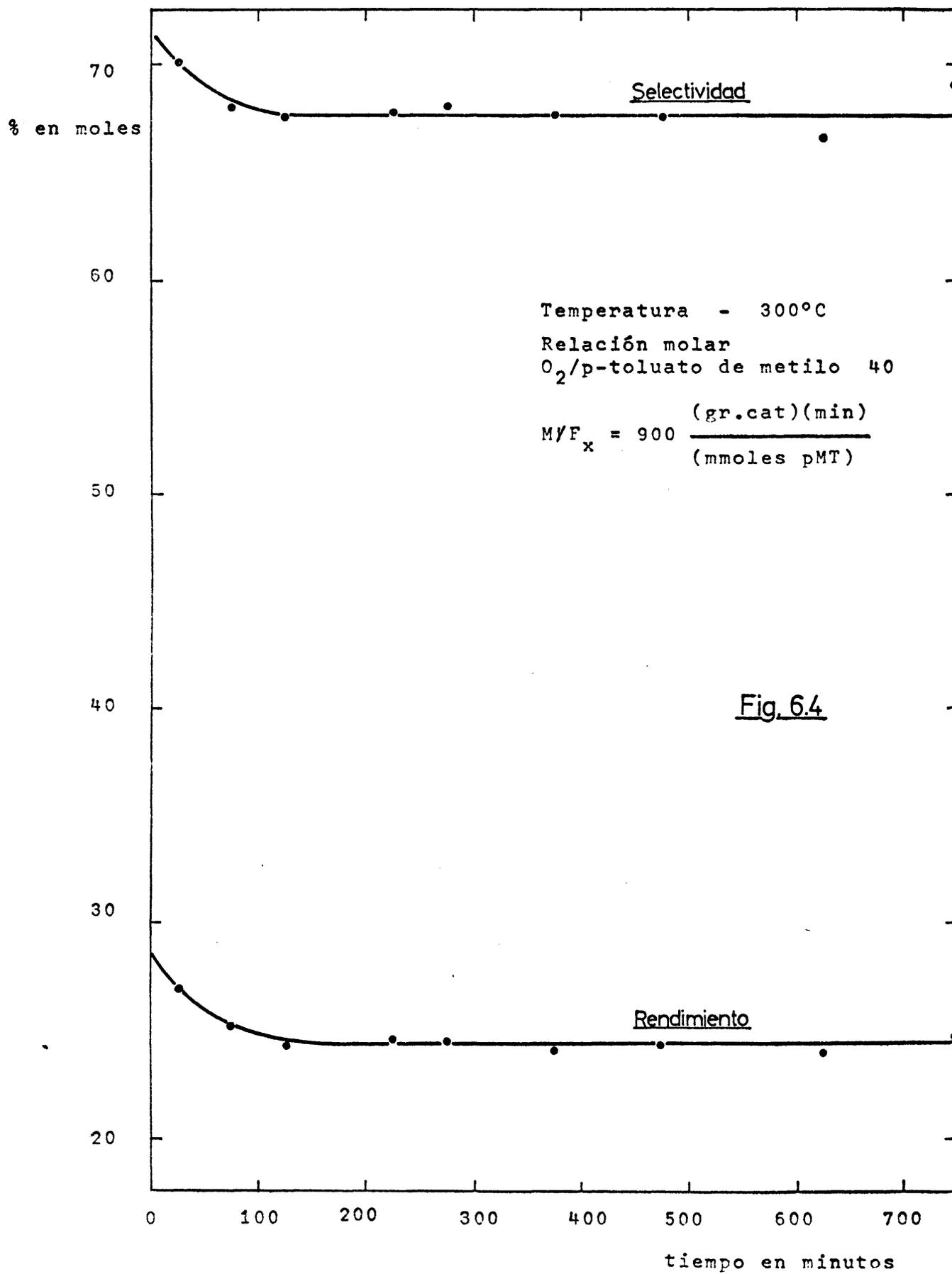
En todos los experimentos realizados posteriormente, se utilizó catalizador envejecido durante 100 minutos y con menos de 750 minutos de utilización a fin de asegurar una actividad constante del mismo. La reactivación del catalizador se verifica en corriente de aire a 300°C durante dos horas, pues se ha comprobado experimentalmente que después de este proceso el catalizador vuelve a presentar su superreactividad inicial.

#### 6.2.2.1.2 Selección de los valores de la temperatura y de la relación molar más adecuados para el estudio cinético

Los datos de las Tablas 5-4 y 5-5 se representan en la Figura 6-5 de la forma rendimiento y selectividad frente a temperatura, para relación molar y relación  $M/F_x$  constantes. Puede apreciarse que el intervalo óptimo de temperaturas para el proceso es 250-280°C pues hay que tener en cuenta dos efectos contrapuestos: a temperaturas superiores a 280°C aumenta el rendimiento pero disminuye mucho la selectividad, a temperaturas inferiores a 250°C la selectividad es elevada pero el rendimiento reducido. Sobre esta base se eligieron como temperaturas para el

VARIACION DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR

CON EL TIEMPO DE EMPLEO.



# INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE EL RENDIMIEN- TO Y LA SELECTIVIDAD DEL PROCESO.

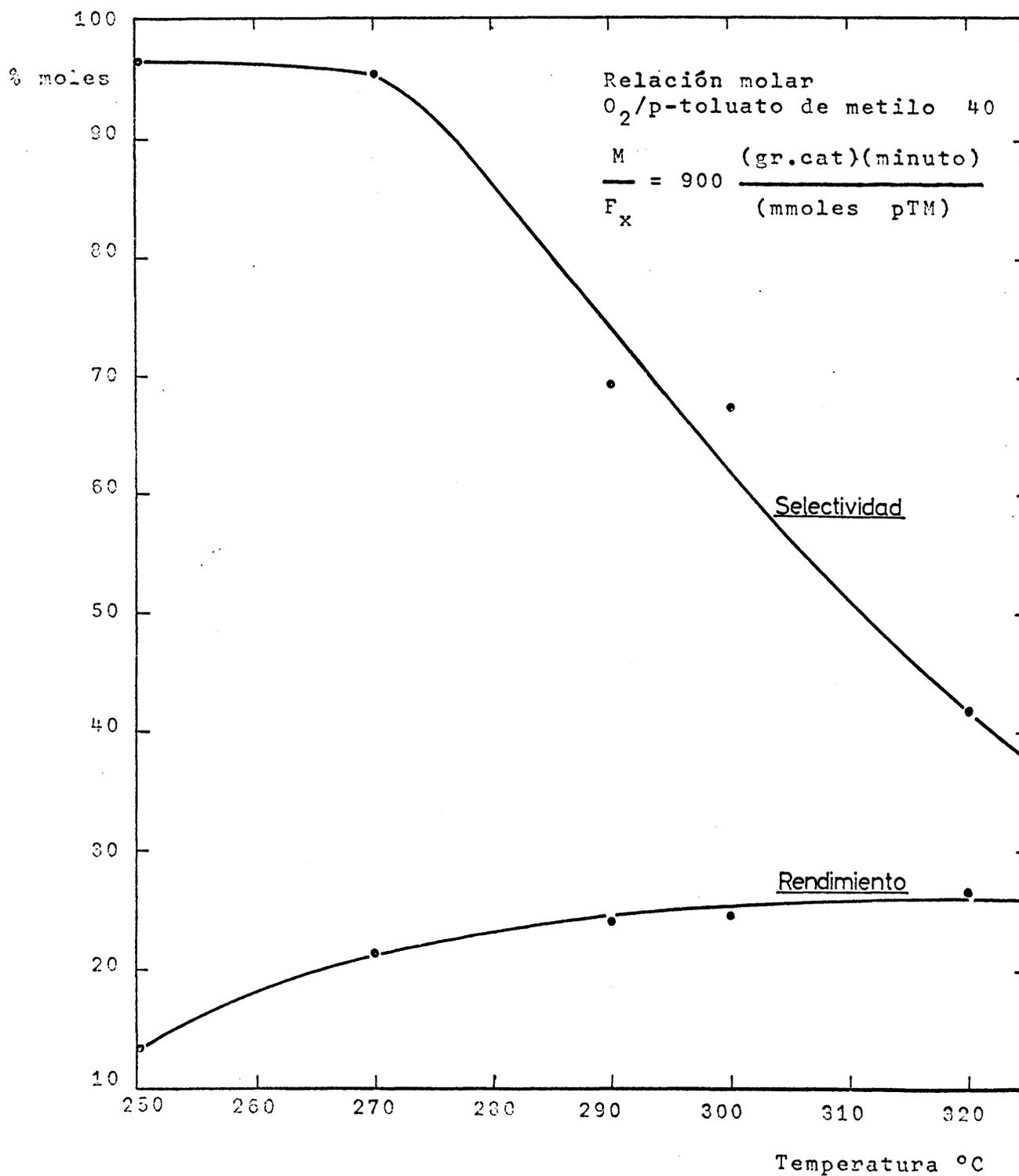
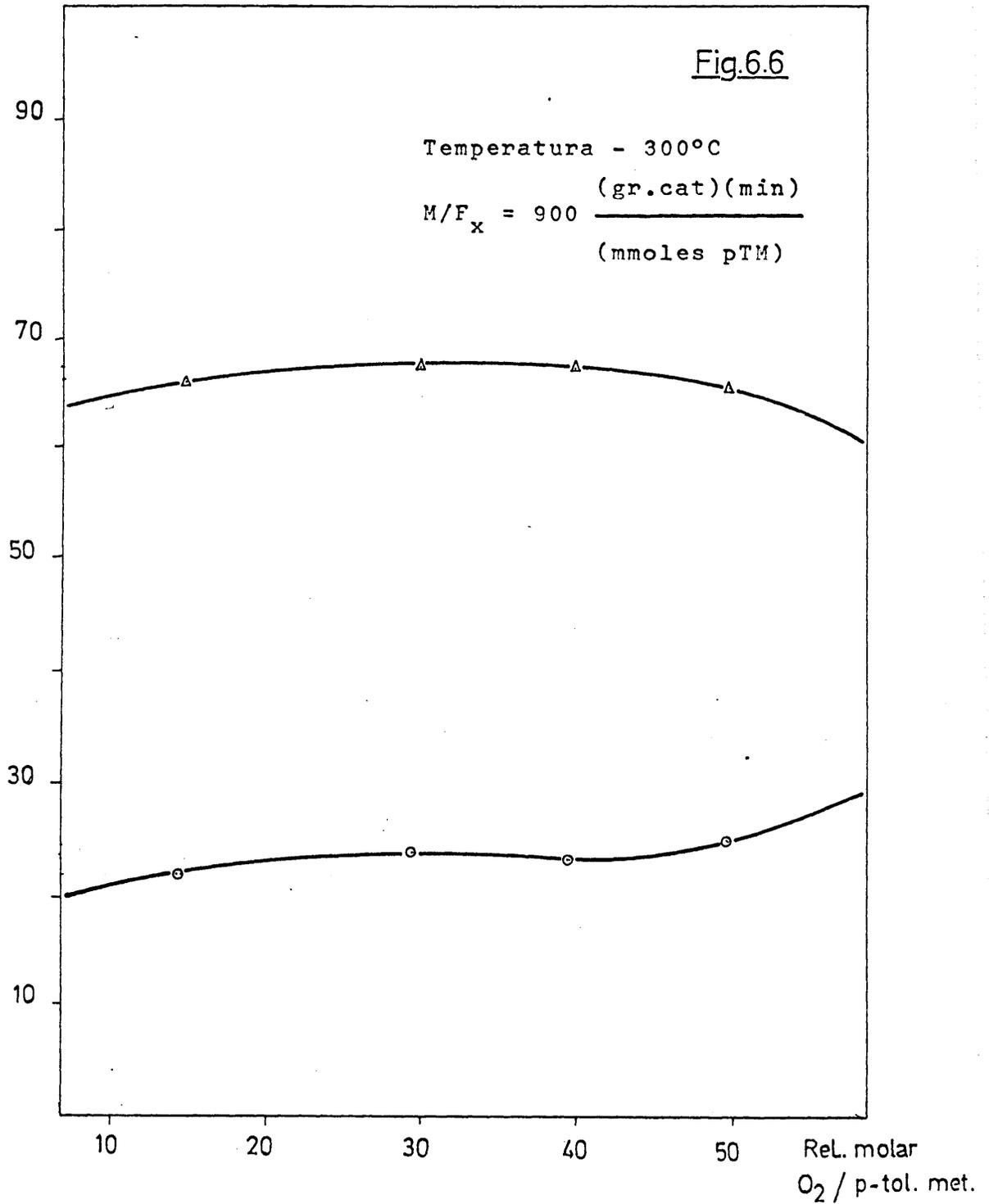


Fig.6.5

INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR SOBRE EL RENDIMIENTO Y LA SELECTIVIDAD DEL PROCESO.

% moles



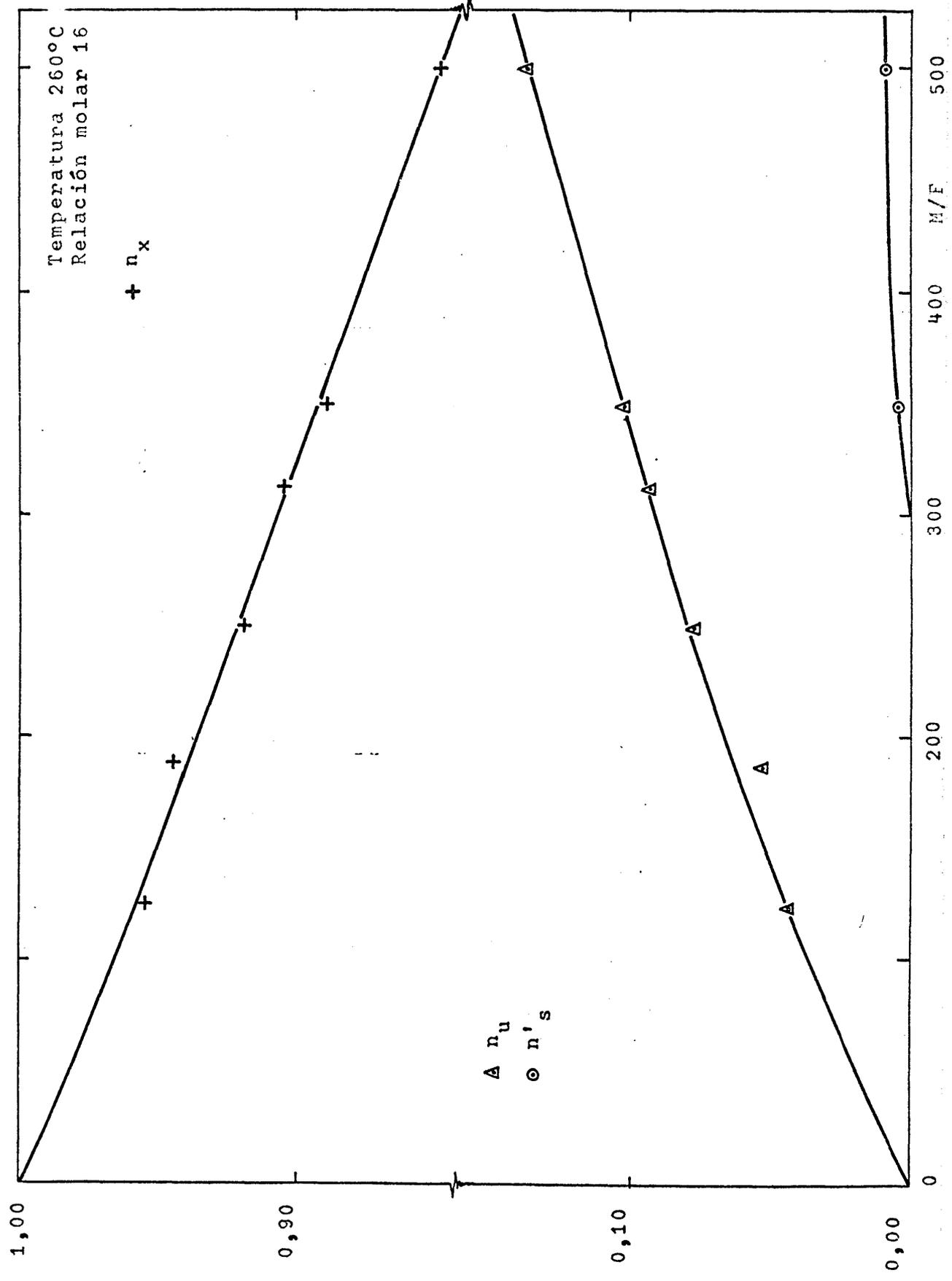
estudio cinético 260, 280 y 300°C con la seguridad de que la temperatura óptima para el proceso estaría comprendida entre las dos primeras, pero teniendo en cuenta que a 300°C resultaría posible estudiar las reacciones simultáneas y consecutivas causantes del descenso de la selectividad.

De forma análoga, mediante los datos de las Tablas 5-4 y 5-5 se ha representado en la Figura 6-6 el rendimiento y la selectividad frente a la relación molar  $O_2/p$ -toluato de metilo, para temperatura y relación  $M/F_x$  constantes. En esta Figura puede observarse la escasa influencia de la relación molar sobre el rendimiento y la selectividad del proceso; se aprecia sin embargo, que cuando la relación molar es muy baja ( $< 20$ ) el rendimiento tiende a disminuir. Dada la escasa influencia de esta variable, se decidió utilizar en el estudio cinético sólo dos valores de la relación molar. Si se tiene en cuenta que para un rendimiento y producción dadas, el volumen del reactor necesario es tanto más pequeño cuanto menor sea la relación molar utilizada, se comprende que interesa que la relación molar sea baja; por esta razón se eligió como uno de los valores, 16, inferior a los usualmente encontrados en la bibliografía para este tipo de procesos de oxidación y todavía no lo suficientemente pequeño para que el rendimiento decrezca apreciablemente. El otro valor de la relación molar adoptado fue 48, suficientemente alejado del anterior para poder extender los resultados obtenidos del estudio cinético a un amplio intervalo de esta variable.

#### 6.2.2.2 Experimentos cinéticos

##### 6.2.2.2.1 Interpretación cinética del proceso

Mediante los datos de las Tablas 5-7, 5-8 y 5-9 se han representado las curvas de distribución de productos, para las distintas condiciones de reacción en las Figuras 6-7 a 6-17. En cada una de ellas la temperatura y la relación molar son constantes y la variable es la relación  $M/F_x$ ; excepto para la temperatura y la relación molar más bajas, en que no resulta necesario, en las restantes condiciones se han representado separada-



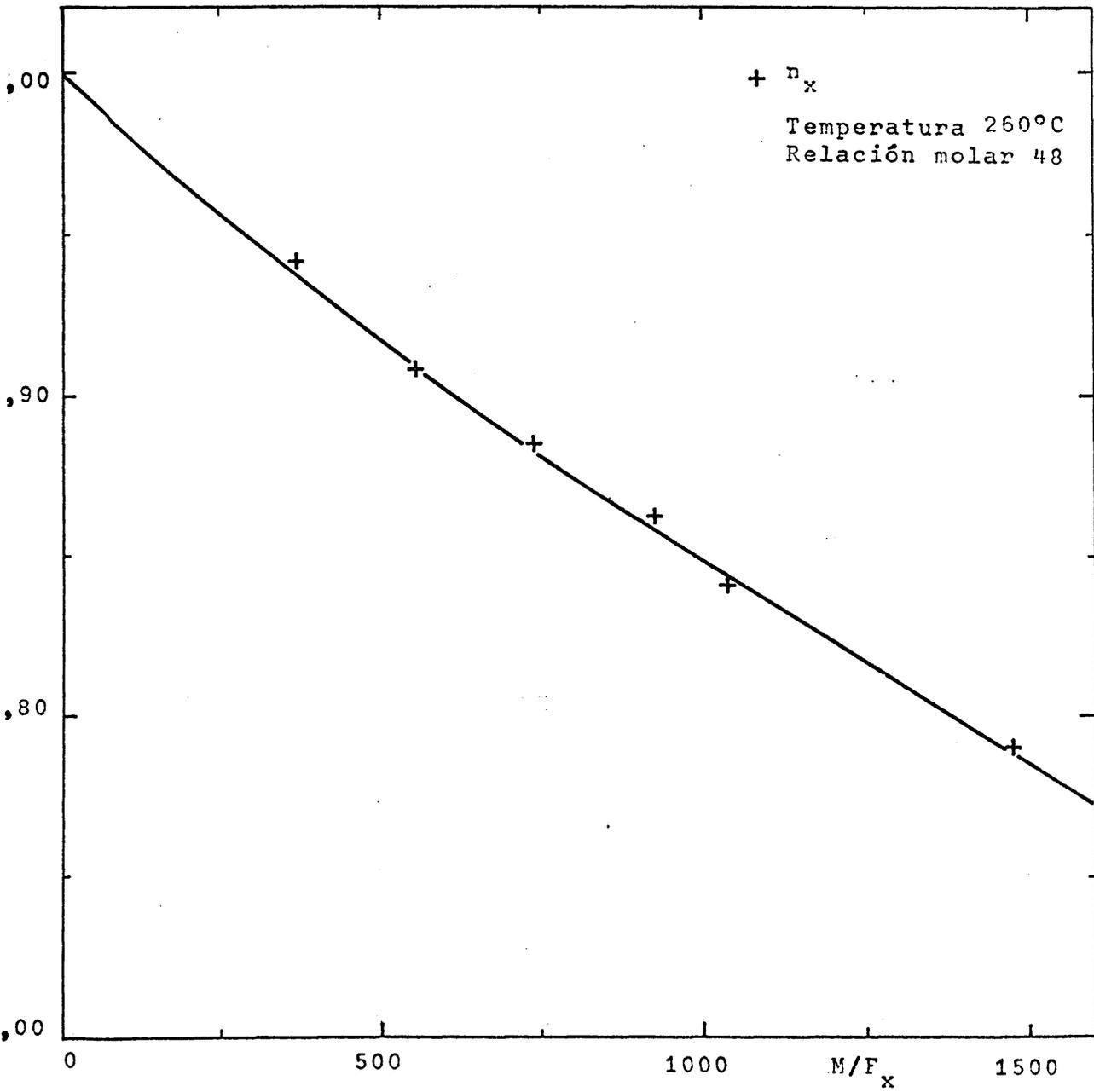


FIGURA 6-8

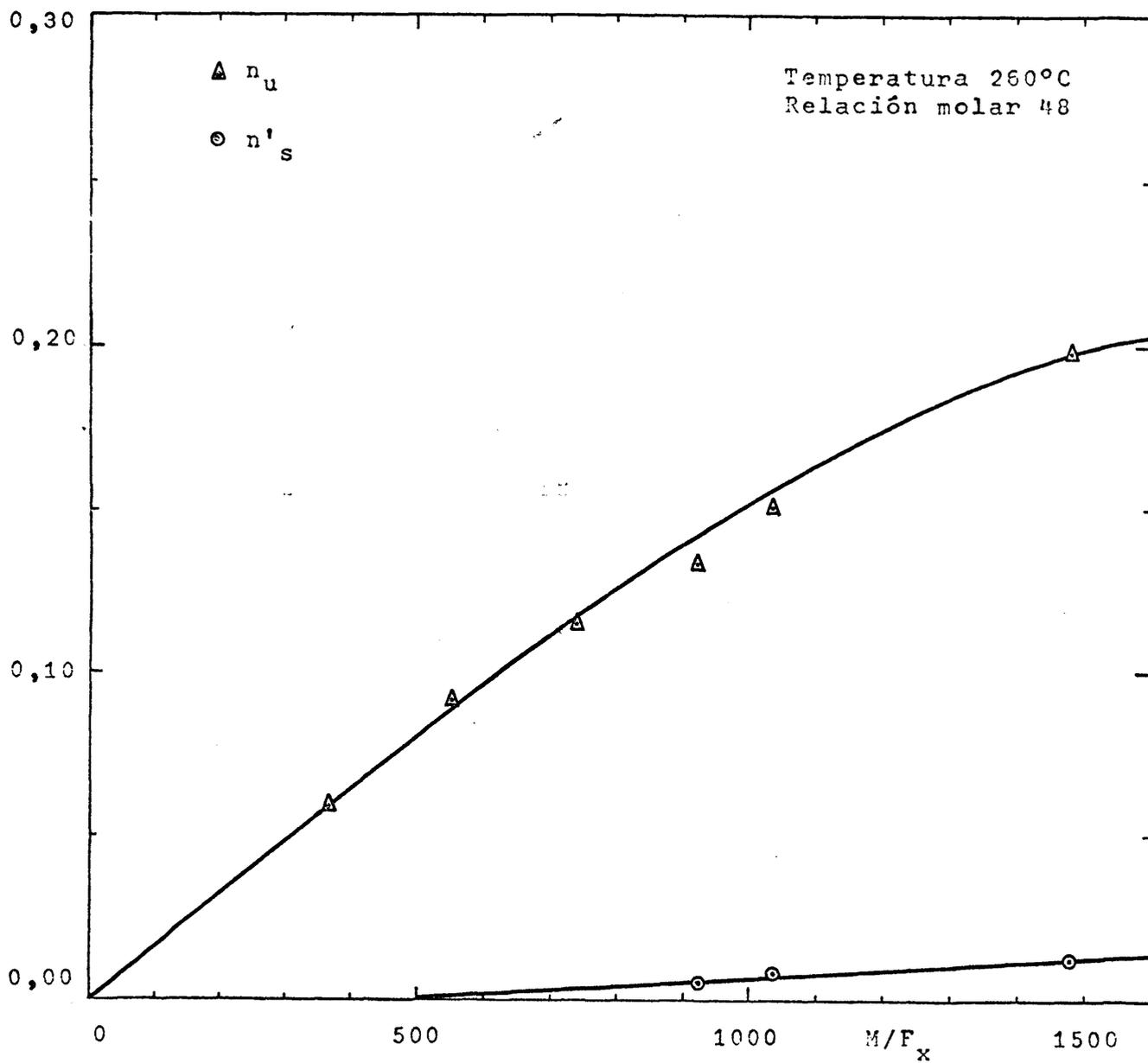


FIGURA 6-9

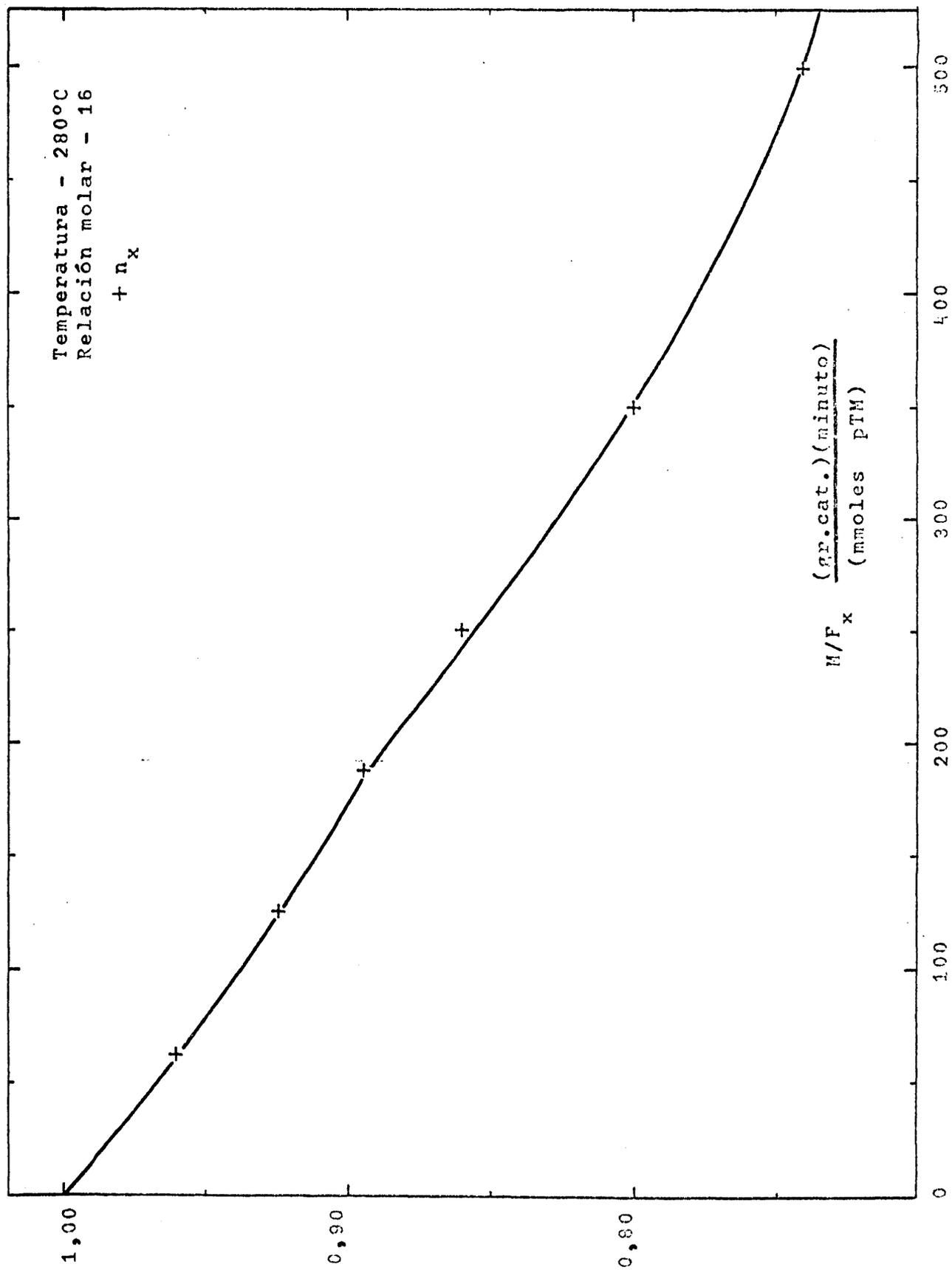
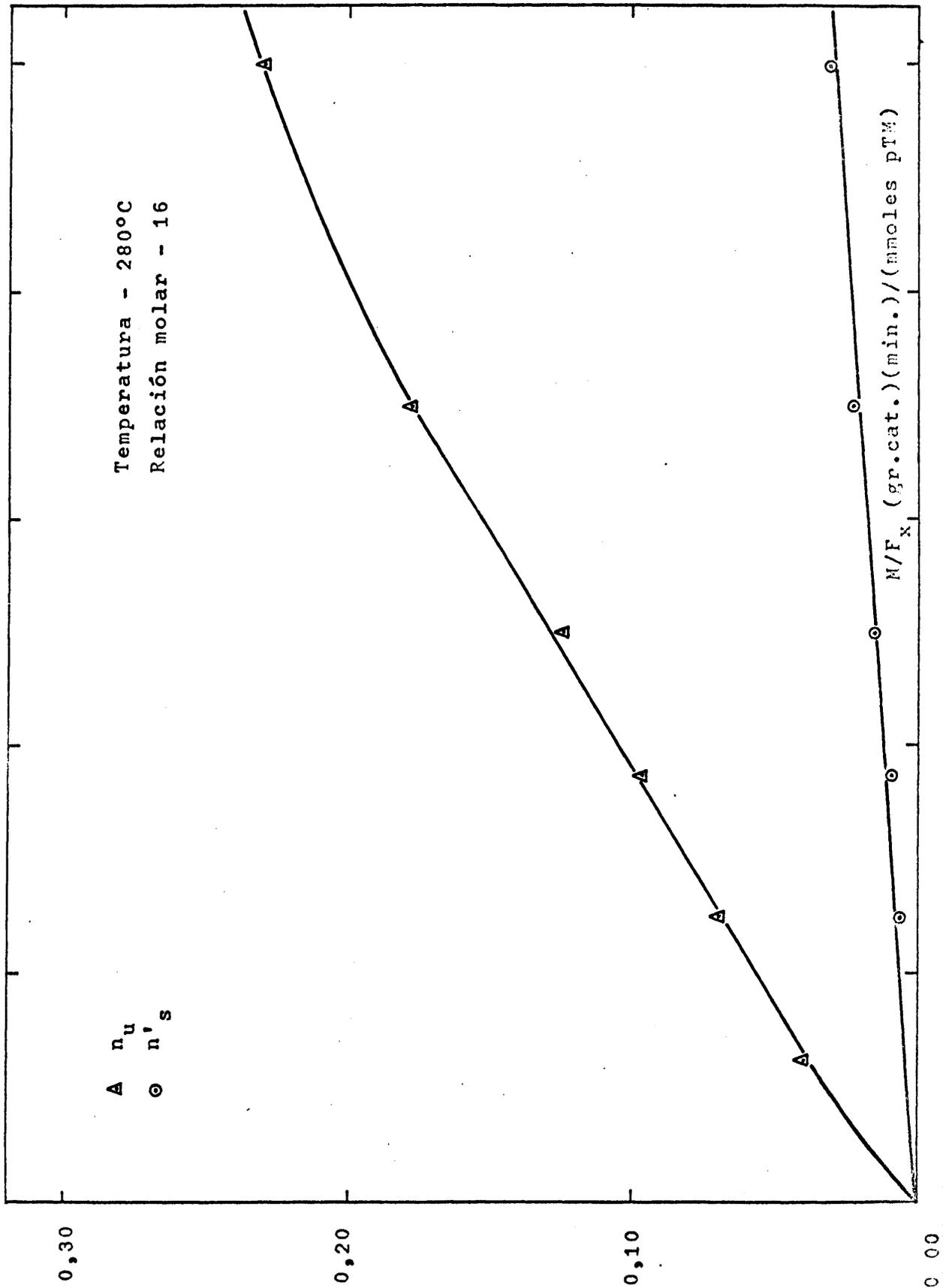


FIGURA 6-10



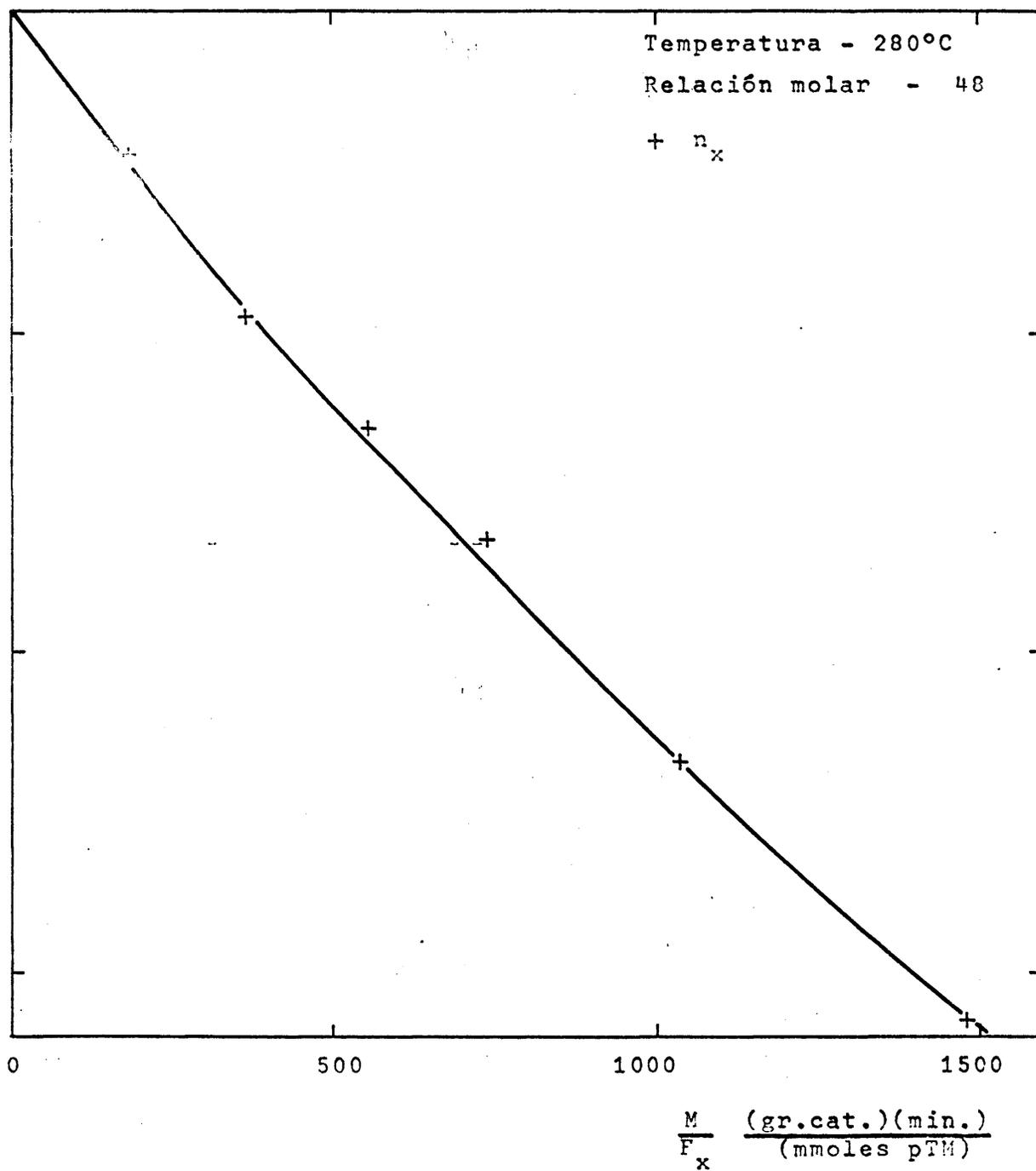


FIGURA 6-12

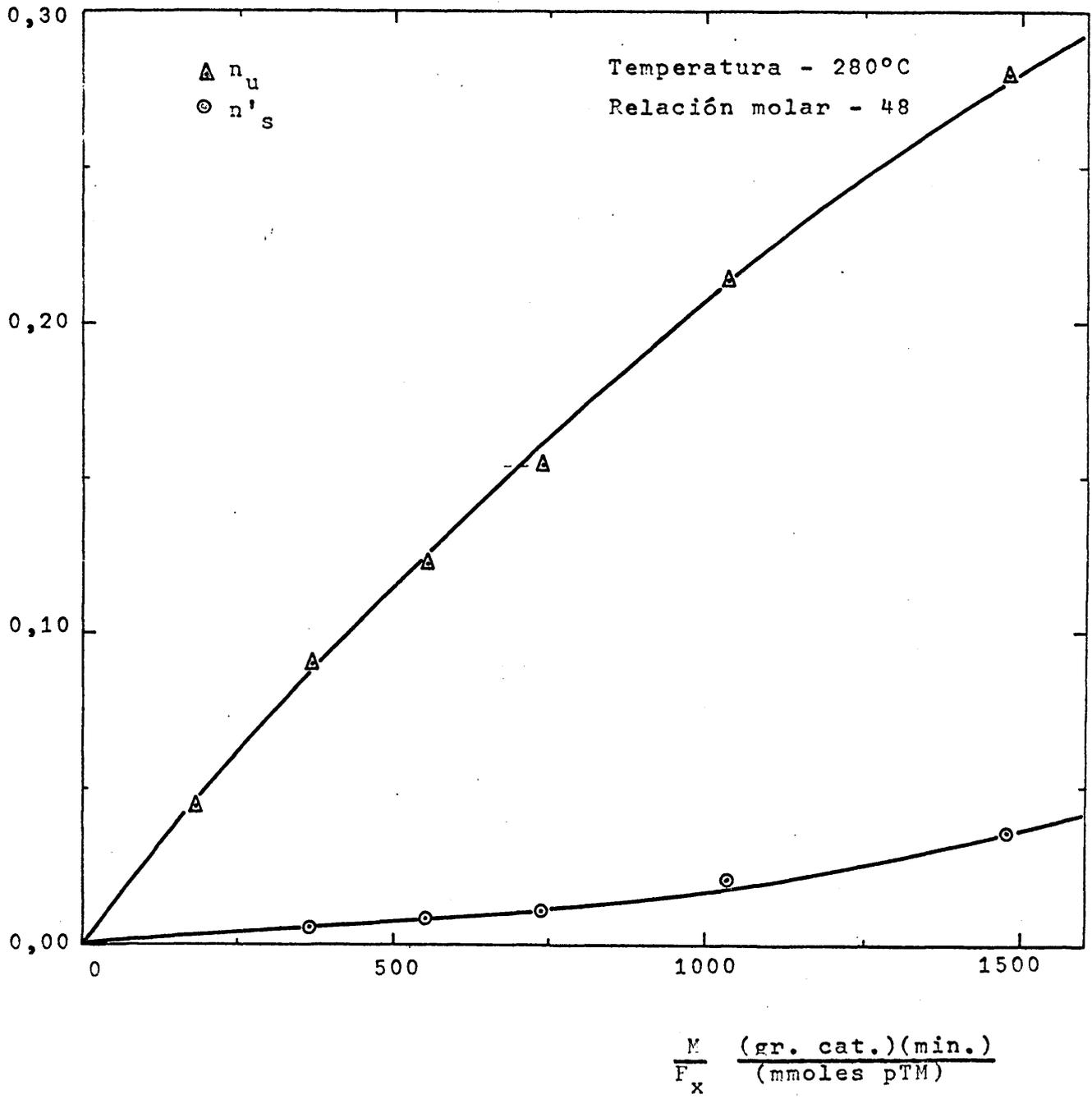


FIGURA 6-13

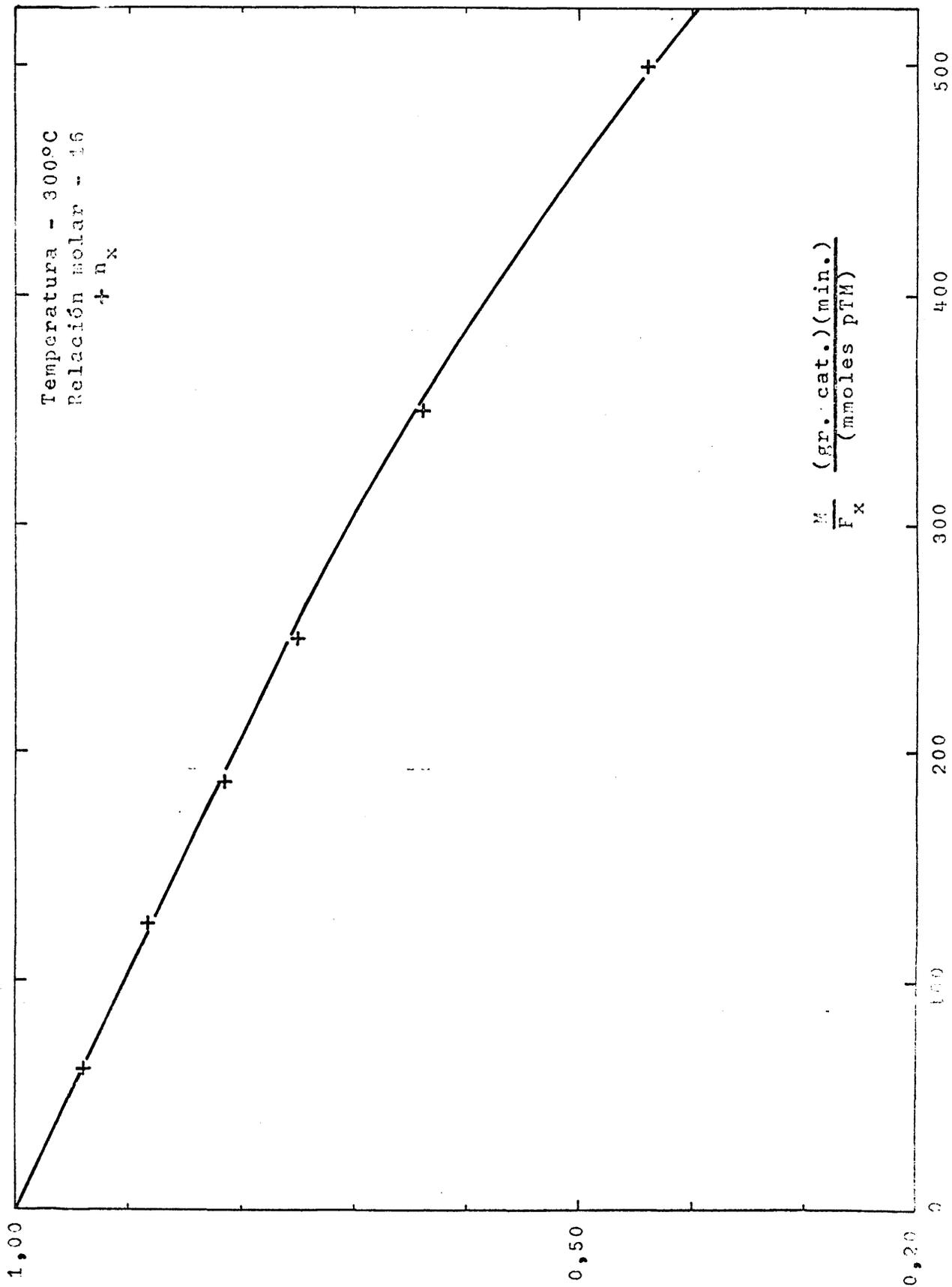
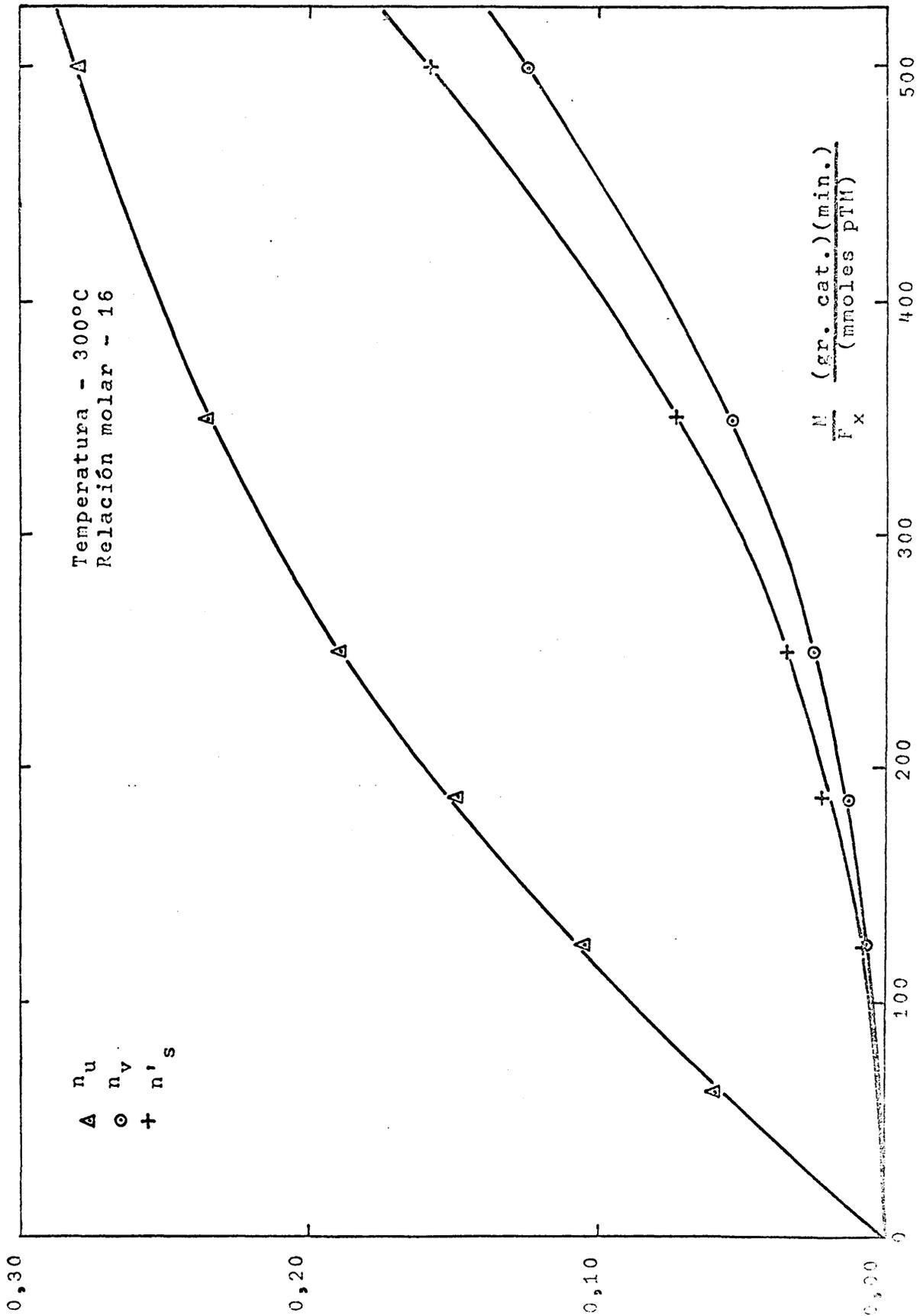


FIGURA 6-14



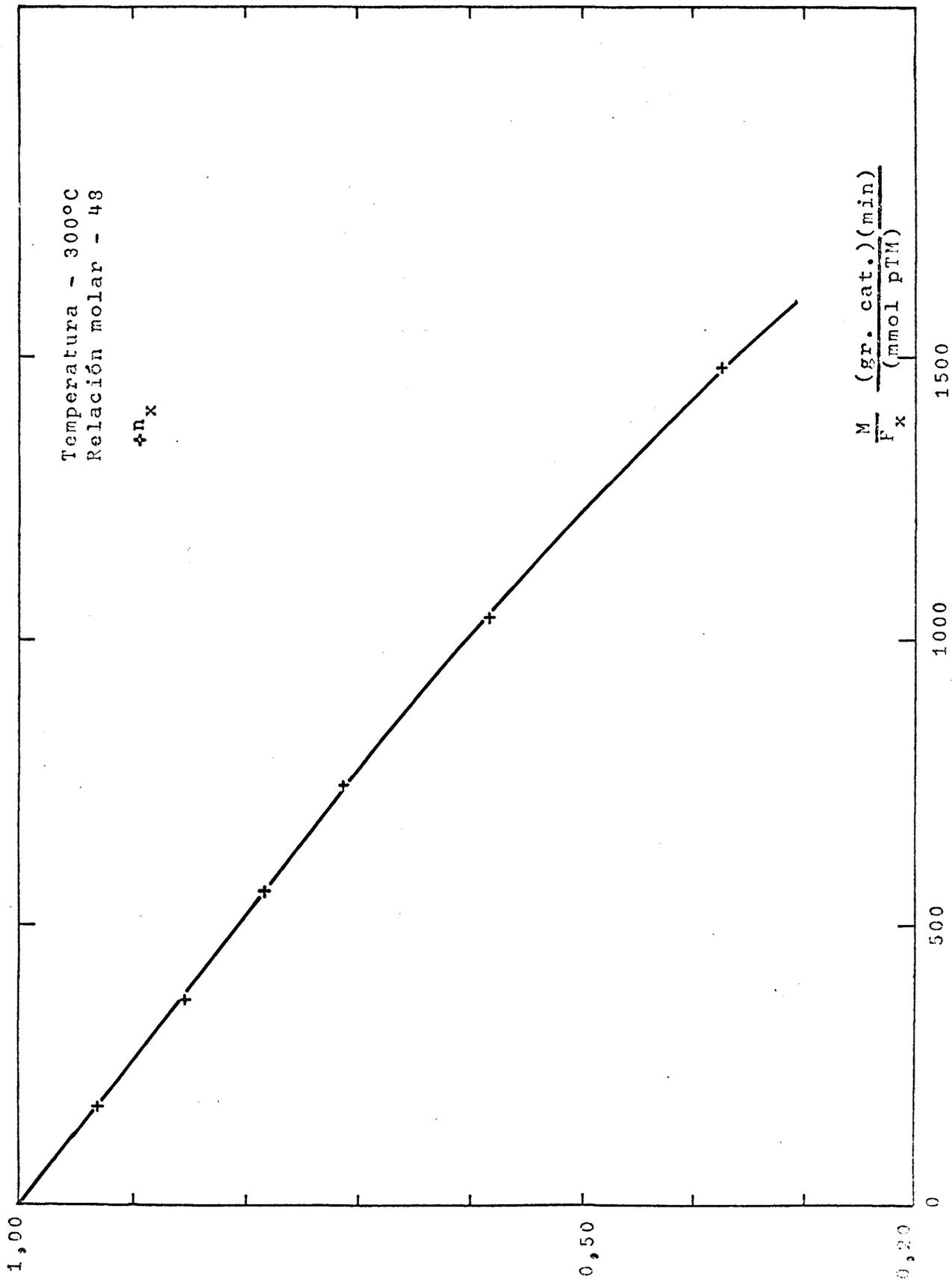


FIGURA 6-16

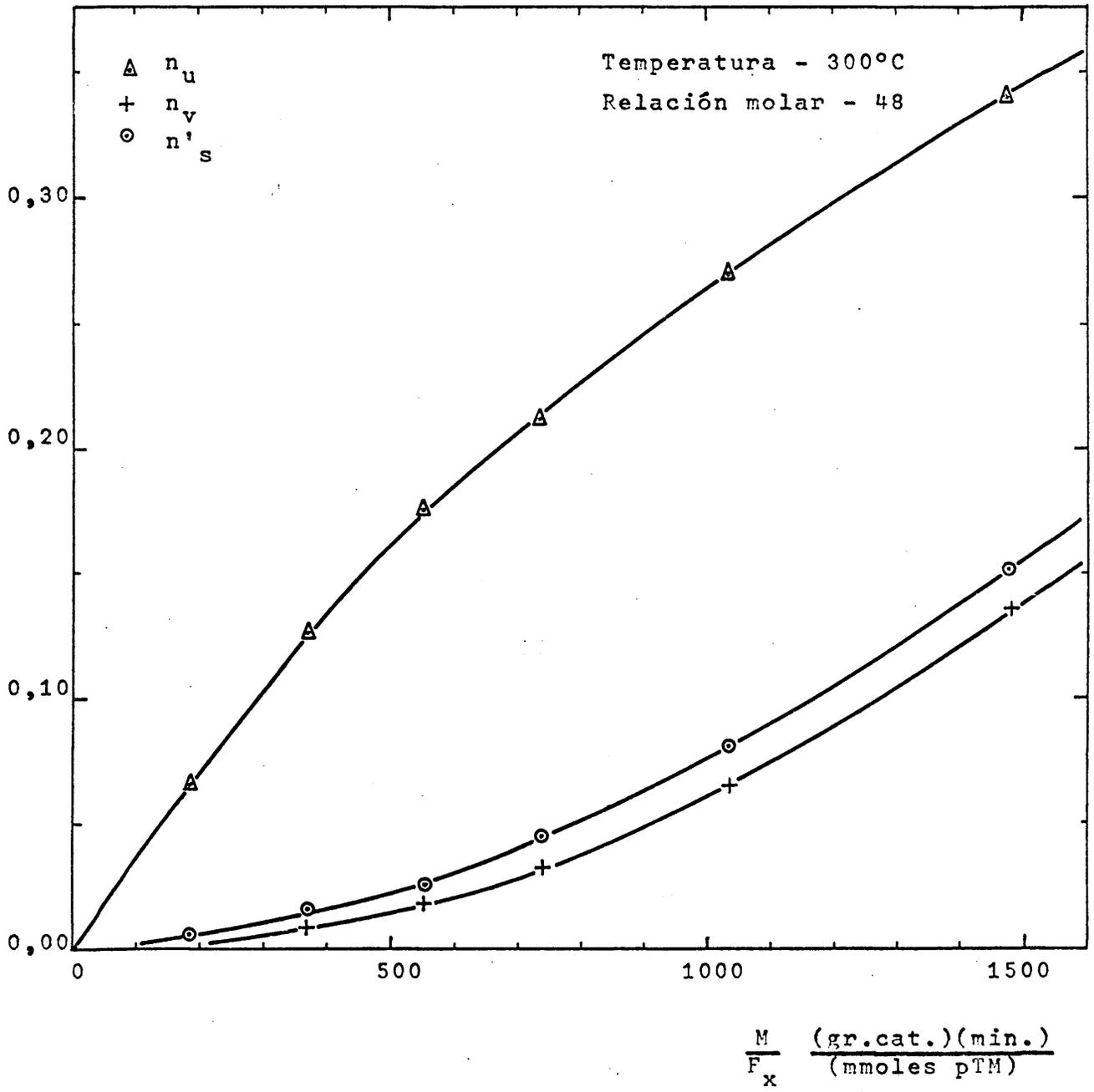
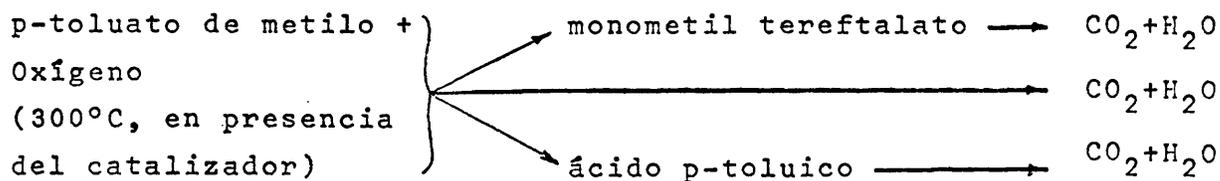


FIGURA 6-17

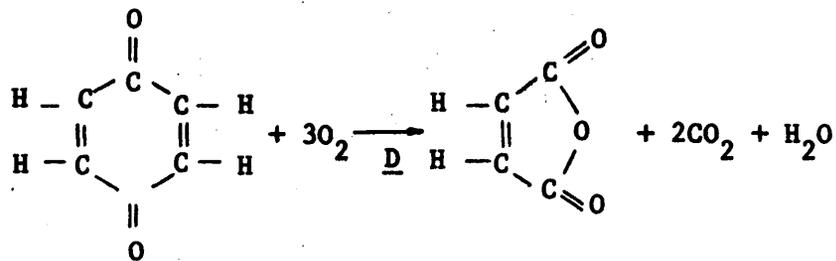
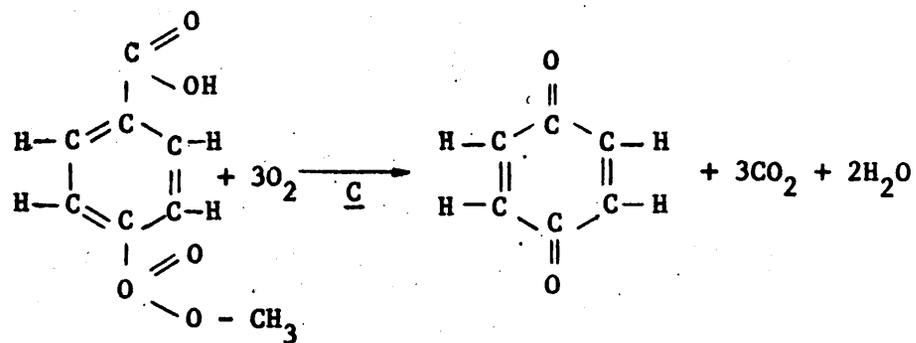
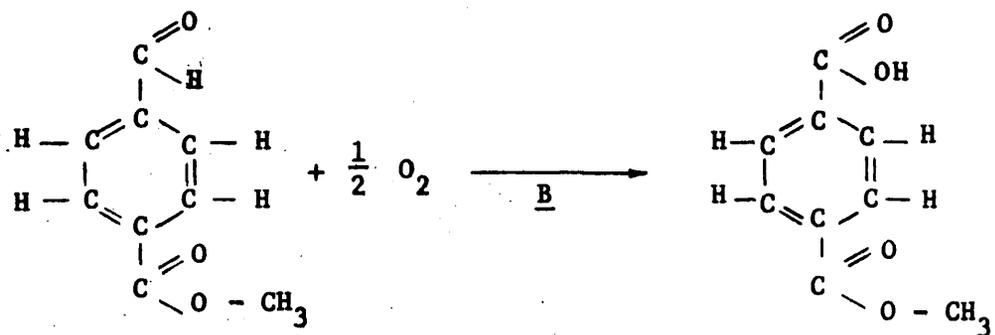
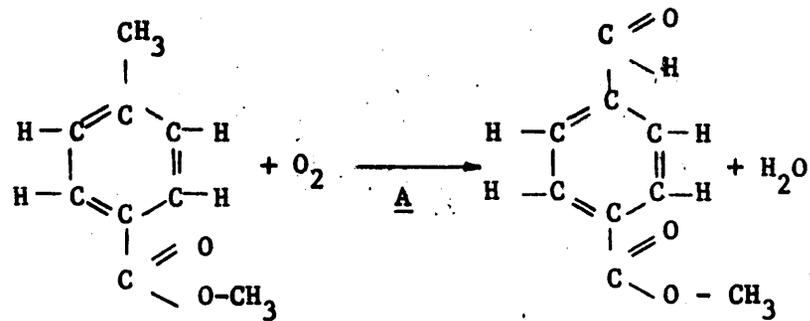
mente los datos de consumo de p-toluate de metilo y de aparición de productos con objeto de poder ampliar la escala de ordenadas (rendimientos) y facilitar la discusión.

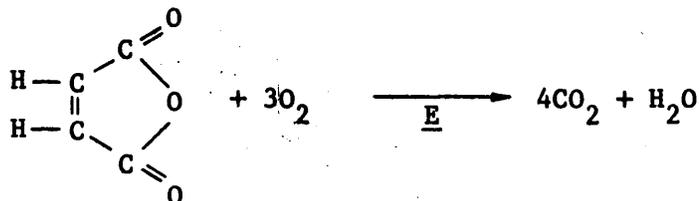
Para abordar el estudio cinético es necesario aclarar las reacciones individuales que integran el proceso total. Puede entonces intentarse, por métodos más o menos empíricos, deducir ecuaciones cinéticas para las mismas y una vez conseguidas, tratar de explicar con ellas el comportamiento global del sistema. De acuerdo con estas ideas, al tratar de interpretar los datos cinéticos obtenidos en la oxidación catalítica en fase vapor del p-toluate de metilo, se empezó por analizar detenidamente las curvas de distribución experimentales, con el fin de poder establecer un sistema lógico de reacciones elementales.

Teniendo en cuenta los productos de reacción, puede establecerse en principio el siguiente esquema para el proceso global:



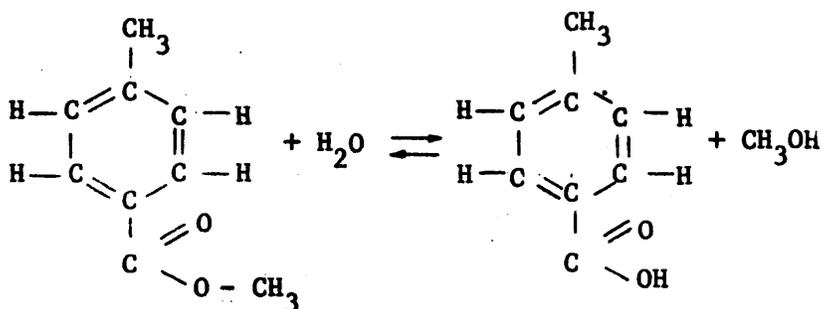
Entre los productos de reacción, se detectaron también trazas de p-aldehído-benzoato de metilo, p-quinona y anhídrido maleico (por cromatografía de gases), pero en cantidades tan pequeñas que no se toman en consideración para no complicar la discusión. Estos resultados indican la siguiente secuencia de reacciones en el proceso de oxidación del p-toluate de metilo:



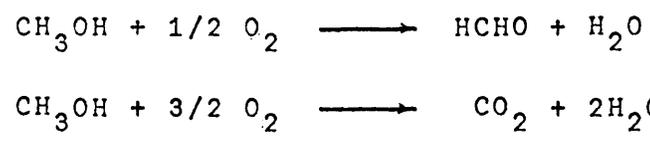


Indudablemente el hecho de que los productos de reacción a las dos temperaturas más bajas sean fundamentalmente monometil tereftalato y  $\text{CO}_2$ , puede explicarse admitiendo que la reacción B es mucho más rápida que la reacción A y que las reacciones D y E son mucho más rápidas que la C.

La presencia del ácido p-toluico entre los productos de reacción, en los experimentos realizados a  $300^\circ\text{C}$ , indica que en el reactor se produce la hidrólisis del ester alimentado:



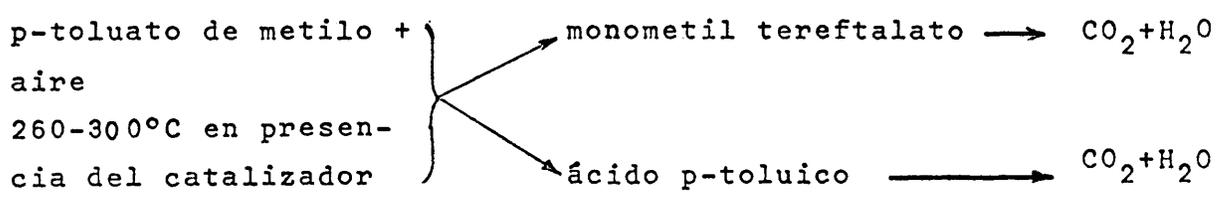
que se desplaza hacia la derecha, ya que en las condiciones de reacción el metanol se oxida a formol (detectado como trazas entre los productos de reacción) y agua o a  $\text{CO}_2$  y agua:



La ausencia total de vapor de agua entre los reaccionantes, obliga a admitir que la hidrólisis del p-tolurato de metilo se produce con el agua resultante de la oxidación; aparte de otras razones cinéticas y de estabilidad, esto permite explicar que la hidrólisis únicamente se produzca a temperaturas altas, en que al ser la conversión mucho mayor, también lo es la presión parcial de vapor de agua procedente de la oxidación del reaccionante.

Por otra parte en las Figuras 6-15 y 6-17 se observa que la curva de aparición de ácido p-toluico es asintótica con el eje de abscisas cuando  $M/F_x$  tiende a cero, que es justamente lo que sería de esperar de acuerdo con esta interpretación, ya que si  $M/F_x$  tiende a cero, la conversión tiende a ser nula y la presión parcial de vapor de agua también, con lo que la velocidad de hidrólisis (representada por la pendiente de la curva de aparición de ácido p-toluico) se hará cero.

Igualmente se observa que las curvas de aparición de  $\text{CO}_2$  (Figuras 6-7, 6-9, 6-11, 6-13, 6-15 y 6-17) son asintóticas con el eje de abscisas cuando  $M/F_x$  tiende a cero; ésto indica que la velocidad de aparición de  $\text{CO}_2$ , cuando  $M/F_x = 0$ , es nula. Como, cuando  $M/F_x = 0$ , la presión parcial de p-tolurato de metilo tiene un cierto valor (precisamente el máximo  $n_x = 1$ ), la observación anterior parece indicar que no se produce la oxidación directa del p-tolurato de metilo a  $\text{CO}_2$ , y por tanto que el esquema que se consideró inicialmente puede simplificarse al siguiente:



Si se representan por  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  y  $r_4$  las velocidades de las reacciones elementales indicadas por el mismo número en el esquema, la velocidad total de desaparición de p-tolueno y las velocidades netas de aparición de los productos vendrán dadas por

$$-\frac{dn_x}{d(M/F_x)} = r_1 + r_2 \quad (6-1)$$

$$\frac{dn_u}{d(M/F_x)} = r_1 - r_3 \quad (6-2)$$

$$\frac{dn_v}{d(M/F_x)} = r_2 - r_4 \quad (6-3)$$

$$\frac{dn'_s}{d(M/F_x)} = r_3 + r_4 \quad (6-4)$$

Que para las temperaturas más bajas (260 y 280°C) como  $r_2 = 0$ , ya que a estas temperaturas no se detectó ácido p-toluico entre los productos de reacción, se reducen a:

$$-\frac{dn_x}{d(M/F_x)} = r_1 \quad (6-5)$$

$$\frac{dn_u}{d(M/F_x)} = r_1 - r_3 \quad (6-6)$$

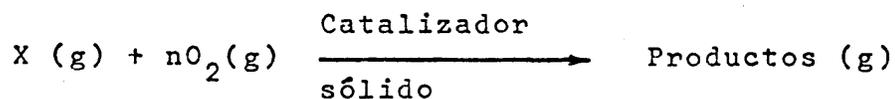
$$\frac{dn'_s}{d(M/F_x)} = r_3 \quad (6-7)$$

### 6.2.2.2.2 Influencia de las etapas de transferencia de materia

Los experimentos serie 0 cuyos resultados se encuentran en la Tabla 5-6, tuvieron como objetivo comprobar si las etapas de transferencia de materia influyen en la velocidad global de reacción. Los resultados de estos experimentos se encuentran representados en la Figura 6-18; en ella se observa que el caudal total de alimentación, es decir la velocidad de circulación de la mezcla reaccionante a través del lecho catalítico, no influye en los rendimientos de los distintos productos de la reacción. Puesto que el aumento del caudal de alimentación, o de la velocidad de circulación, implica un incremento en el valor del coeficiente de transferencia de materia  $k_g$ , si no influye en la velocidad global de reacción, quiere decir que la fuerza impulsora para el transporte de los distintos reaccionantes desde el seno del gas a la superficie del catalizador,  $p_g - p_i = 0$  y por tanto que las presiones parciales de los reaccionantes y productos en la interfase sólido-gas son iguales a las presiones parciales de los mismos en la masa gaseosa (véase Apéndice 9.3. Etapas de transferencia de materia).

### 6.2.2.2.3 Influencia de las etapas superficiales

Desde un punto de vista exhaustivo existen cuatro posibilidades en cuanto a la forma de producirse una reacción elemental:



- $\alpha$  Reacción entre X adsorbido y  $O_2$  también adsorbido
- $\beta$  Reacción entre X en fase gaseosa y  $O_2$  adsorbido
- $\gamma$  Reacción entre X adsorbido y  $O_2$  en fase gaseosa
- $\delta$  Reacción entre X en fase gaseosa y  $O_2$  en fase gaseosa

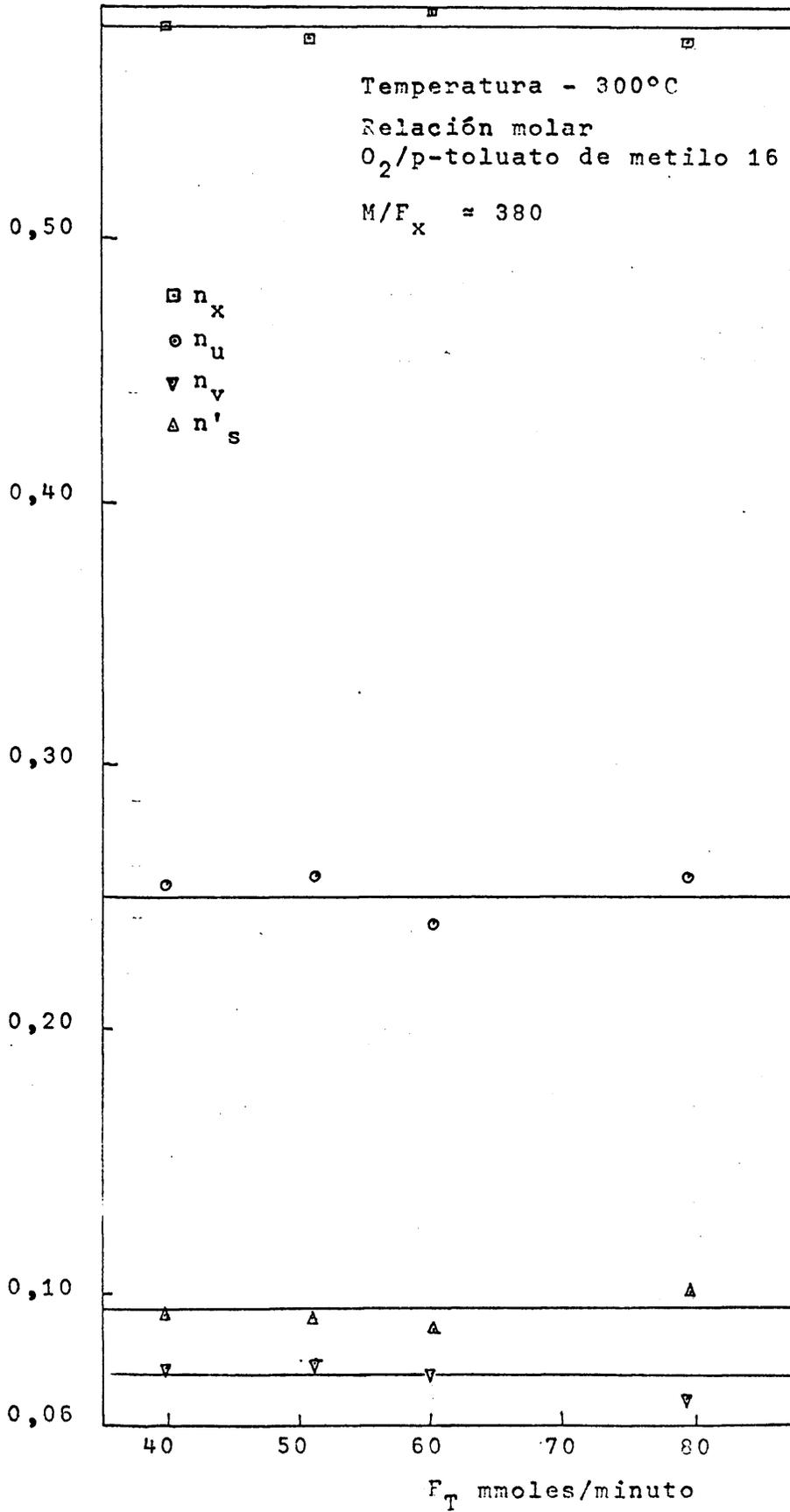


FIGURA 6-18

En el proceso presente la posibilidad  $\delta$ ) puede descartarse pues supondría reacción homogénea no catalítica, y experimentos realizados en ausencia de catalizador en iguales condiciones experimentales, demostraron que la reacción no tenía lugar.

La información bibliográfica recogida (64), (65), (66) (67) y (68) sobre procesos de oxidación de compuesto aromáticos con aire y catalizadores de pentóxido de vanadio, lleva a la conclusión de que el proceso transcurre en dos etapas:

Etapa 1    Compuesto aromático en fase gaseosa + catalizador oxidado  $\longrightarrow$  Productos de oxidación + catalizador reducido.

Etapa 2    Catalizador reducido + Oxígeno  $\longrightarrow$  Catalizador oxidado.

Este mecanismo equivale a la posibilidad  $\beta$ ) que por tanto ensayaremos en primer lugar al iniciar la interpretación cinética de los datos.

En este caso particular de sólo dos reacciones superficiales: adsorción de oxígeno y reacción superficial de oxidación del compuesto, admitiendo ciertas simplificaciones, es posible obtener una expresión sencilla de la velocidad de reacción global.

Se aceptan las siguientes hipótesis: (Véase Apéndice 9.3)

(1) Reacciones muy desplazadas hacia la derecha: irreversibles. Las elevadas constantes termodinámicas de equilibrio de los procesos de oxidación de compuestos orgánicos justifican esta hipótesis.

(2) Concentración de grupos de  $n$  moléculas o  $2n$  átomos ó iones de oxígeno proporcional a  $\sigma_{O_2}$  (fracción de superficie útil del catalizador cubierta por  $O_2$  adsorbido), en realidad igual a

$\sigma_{O_2}/n$ . El factor  $1/n$  puede incluirse en las constantes.

(3) Presión parcial de oxígeno aproximadamente constante, dado el gran exceso en que se encuentra este reaccionante.

(4) Fracción de superficie útil del catalizador cubierta por los productos de reacción o por el nitrógeno, despreciable frente a  $\sigma_{O_2}$ .

La velocidad de la etapa de adsorción de oxígeno podrá expresarse así:

$$r = k_{aO_2} p_{O_2} (1 - \sigma_{O_2}) - k'_{aO_2} \sigma_{O_2}$$

y la velocidad de la etapa de reacción superficial, así:

$$r = k_s p_x \sigma_{O_2}$$

Puesto que en cualquier momento, una vez alcanzado el régimen estacionario, ambas velocidades deben ser iguales, eliminando  $\sigma_{O_2}$  entre las dos ecuaciones anteriores, se tiene:

$$r = \frac{(k_s p_x) (k_{aO_2} p_{O_2})}{k_{aO_2} p_{O_2} + k'_{aO_2} + k_s p_x}$$

o bien,

$$r = \frac{(k_s k_{aO_2} p_{O_2}) p_x}{(k_{aO_2} p_{O_2} + k'_{aO_2}) + k_s p_x} = \frac{k' p_x}{1 + k'' p_x} \quad (6-8)$$

siendo

$$k' = \frac{k_s k_{aO_2} p_{O_2}}{k_{aO_2} p_{O_2} + k'_{aO_2}} \quad (6-9)$$

y

$$k'' = \frac{k_s}{k_{aO_2} p_{O_2} + k'_{aO_2}} \quad (6-10)$$

Si se tiene en cuenta que la reacción  $V_2O_4 + 1/2 O_2 \rightarrow V_2O_5$  está muy desplazada hacia la derecha en las condiciones de operación (69) (70) y que por tanto  $k_{aO_2} \gg k'_{aO_2}$  de 6-9 y 6-10, se deduce:

$$k' \approx k_s \quad (6-11)$$

y

$$k'' = \frac{k_s}{k_{aO_2} p_{O_2}} \quad (6-12)$$

Podrían distinguirse dos casos:

a) Si la etapa de adsorción de oxígeno fuera controlante,  $\sigma_{O_2} \approx 0$ , la velocidad de esta etapa de adsorción sería,

$$r = k_{aO_2} p_{O_2} (1 - \sigma_{O_2}) - k'_{aO_2} \sigma_{O_2} = k_{aO_2} p_{O_2} = \text{constante} \quad (6-13)$$

b) Si la etapa de reacción superficial fuera controlante, puesto que en el equilibrio de adsorción  $\sigma_{O_2} = K_{aO_2} p_{O_2} / (1 + K_{aO_2} p_{O_2})$ , la velocidad de dicha etapa controlante sería:

$$r = \frac{K_{aO_2} p_{O_2}}{1 + K_{aO_2} p_{O_2}} k_s p_x = k p_x \quad (6-14)$$

Las ecuaciones 6-13 y 6-14, se deducen también directamente de la 6-3. En efecto:

a) Si la adsorción de oxígeno es la etapa controlante  $k_s \gg k_{aO_2}$  y por tanto  $k'' p_x \gg 1$ , con lo que la ecuación 6-8 se reduce a  $r \approx \text{constante}$ .

b) Si la reacción superficial es la etapa controlante,  $k_{aO_2} \gg k_s$  y por tanto  $k'' p_x \ll 1$  con lo que la ecuación 6-8 se reduce a  $r \approx k p_x$ .

Para poder comprobar este mecanismo es necesario deducir las velocidades de reacción de las reacciones elementales a partir de las curvas de distribución de productos 6-7 a 6-17.

6.2.2.2.4 Tratamiento de los experimentos a 260 y 280°C

A estas temperaturas la velocidad de desaparición de p-tolurato de metilo y de aparición de monometil tereftalato y CO<sub>2</sub> vienen dadas como ya se vió por:

$$-\frac{dn_x}{d(M/F_x)} = r_1 \quad (6-5)$$

$$\frac{dn_u}{d(M/F_x)} = r_1 - r_3 \quad (6-6)$$

$$\frac{dn'_s}{d(M/F_x)} = r_3 \quad (6-7)$$

Y si tanto la reacción elemental 1 como la 3 se desarrolla con el compuesto orgánico en fase gaseosa que reacciona con el oxígeno adsorbido sobre la superficie del catalizador, {ecuación (6-8)}

$$r_1 = \frac{k'_1 P_x}{1 + k''_1 P_x}$$

$$r_3 = \frac{k'_3 P_u}{1 + k''_3 P_u}$$

Trasponiendo términos en estas expresiones de r<sub>1</sub> y r<sub>3</sub> para darles forma lineal y teniendo en cuenta (6-5) y (6-7)

$$\frac{P_x}{-dn_x/d(M/F_x)} = \frac{1}{k'_1} + \frac{k''_1}{k'_1} P_x \quad (6-15)$$

$$\frac{P_u}{dn'_s/d(M/F_x)} = \frac{1}{k'_3} + \frac{k''_3}{k'_3} P_u \quad (6-16)$$

Para que el mecanismo supuesto pueda admitirse es preciso pues que al representar  $p_x / - \frac{dn_x}{d(M/F_x)}$  frente a  $p_x$  los puntos experimentales queden alineados sobre una recta de pendiente positiva y ordenada en el origen positiva.

Si solo la etapa de adsorción de oxígeno fuese controlante, {ecuación (6-13)},

$$- \frac{dn_x}{d(M/F_x)} = \text{Constante}$$

y la representación  $p_x / - \frac{dn_x}{d(M/F_x)}$  frente a  $p_x$  daría una recta de pendiente positiva y que pasaría por el origen.

Si solo la etapa de reacción superficial fuese controlante, {ecuación (6-14)},

$$- \frac{dn_x}{d(M/F_x)} = k P_x$$

y la representación  $p_x / - \frac{dn_x}{d(M/F_x)}$  frente a  $p_x$  daría una recta horizontal.

### 1) Experimentos a 260°C

#### 1.A.- Desaparición de p-tolueno de metilo

En el Apéndice 9.3 se han ajustado por mínimos cuadrados las curvas de desaparición de p-tolueno de metilo obteniéndose para esta temperatura las siguientes ecuaciones:

$$n_x = 1 - 0,04 \frac{M/F_x}{125} + 0,0004 \frac{M/F_x^2}{125} \quad (9-64)$$

para relación molar 16, y

$$n_x = 1 - 0,157 \cdot 10^{-3} (M/F_x) + 0,008 \cdot 10^{-6} (M/F_x)^2 \quad (9-67)$$

para relación molar 48.

Por tanto derivando las anteriores ecuaciones respecto a  $M/F_x$ , la velocidad de desaparición de p-tolueno de metilo  $r_1$ , {ecuación (6-5)} vendrá dada por:

$$r_1 = - \frac{dn_x}{d(M/F_x)} = 0,32 \cdot 10^{-3} - 0,0064 \cdot 10^{-3} \frac{M/F_x}{125} \quad (6-17)$$

para relación molar 16, y por

$$r_1 = 0,157 \cdot 10^{-3} - 0,016 \cdot 10^{-6} (M/F_x) \quad (6-18)$$

para relación molar 48.

La presión parcial de p-tolueno de metilo vendrá dada por

$$p_x = \frac{n_x \cdot F_x}{F_T} \pi \quad (6-19)$$

donde  $\pi$  es la presión total igual a 800 mm Hg, y  $F_T$  caudal molar total de la mezcla gaseosa reaccionante que puede considerarse prácticamente constante aunque en las reacciones haya variación del número de moles dado el considerable exceso de aire.

Mediante las ecuaciones (6-17) ó (6-18) y (6-19) se construye la Tabla 6-2.

En la Figura 6-19, de acuerdo con la ecuación (5-15), se ha representado  $p_x / \frac{-dn_x}{d(M/F_x)}$  frente a  $p_x$ . Como se ve, los puntos quedan bien alineados en una recta de pendiente positiva y ordenada en el origen positiva, como era de esperar de cumplirse el mecanismo supuesto.

La recta más probable de acuerdo con los puntos experimentales se ha calculado por mínimos cuadrados (véase Apén-

TABLA 6-2

Experimentos a 260°C: Desaparición p-tolueno de metilo

Experimento Nº	Relación molar O <sub>2</sub> /p-tolueno de metilo	M/F <sub>x</sub>	P <sub>x</sub> (atm)	r <sub>1</sub> · 10 <sup>3</sup>	P <sub>x</sub> /r <sub>1</sub>
-	16	0	0,01365	0,320	42,7
I-1	16	125	0,01304	0,314	41,5
I-2	16	187,5	0,01290	0,310	41,6
I-3	16	250	0,01256	0,307	40,9
I-4	16	312,5	0,01235	0,304	40,6
I-5	16	350	0,01215	0,302	40,2
I-6	16	500	0,01160	0,294	39,5
-	48	0	0,00465	0,157	29,6
II-1	48	370	0,00438	0,151	29,0
II-2	48	555	0,00422	0,148	28,5
II-3	48	740	0,00412	0,145	28,4
II-4	48	925	0,00401	0,142	28,2
II-5	48	1038	0,00391	0,140	27,9
II-6	48	1480	0,00367	0,133	27,6

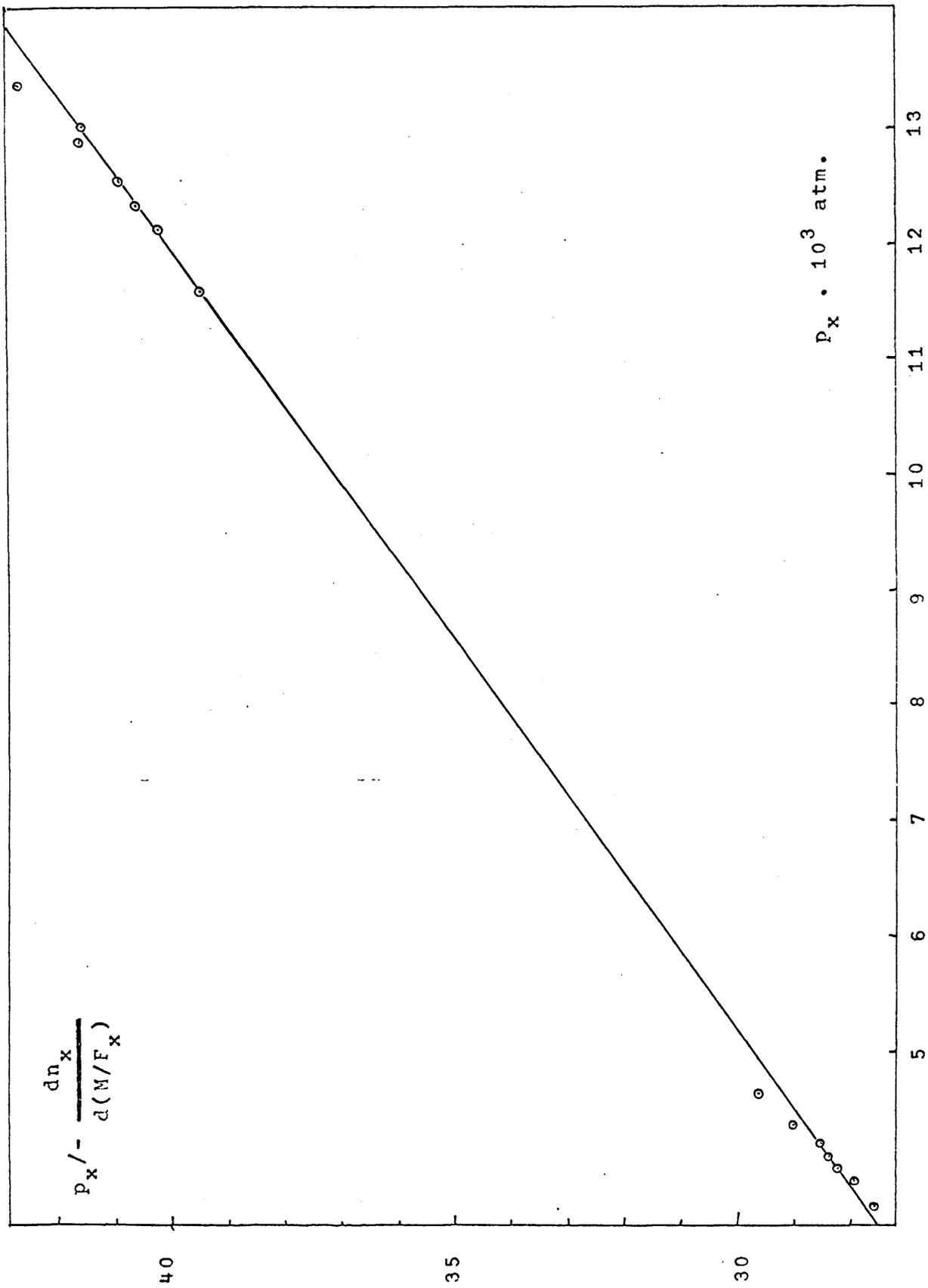


FIGURA 6-19

dice 9.3) y los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen, {ecuación (6-15)}, son:

$$1/k'_1 = 22,4$$

$$k''_1/k'_1 = 1480$$

de donde  $k'_1 = 0,0447 \frac{\text{mmoles}}{(\text{gr. catalizador})(\text{minuto})(\text{atm.})}$

y

$$k''_1 = 66,2 \frac{1}{\text{atm}}$$

### 1.B.- Aparición de CO<sub>2</sub>

Procediendo exactamente del mismo modo (véase Apéndice 9.3) se ha obtenido la Tabla 6-3.

Puesto que el CO<sub>2</sub> producido en estos experimentos representaba solamente alrededor del 1% del p-tolúato de metilo alimentado, se comprende que los valores experimentales están afectados de gran error y no se pueden utilizar para descartar ni afirmar el mecanismo supuesto. Sin embargo puesto que el valor de  $p_u / \{dn'_s / d(M/F_x)\}$  {ecuación (6-16)} oscila creciendo y disminuyendo al aumentar  $p_u$ , se tomará un valor medio del cociente para utilizarlo como una pequeña corrección sustractiva a la velocidad de aparición de monometiltereftalato:

$$\left[ \frac{p_u}{r_3} \right]_{\text{medio}} = 68 \quad \text{de donde} \quad r_3 = 0,0147 p_u$$

## 2) Experimentos a 280°C

### 2.A.- Desaparición de p-tolúato de metilo

Mediante un tratamiento similar al seguido con los experimentos a 260°C, desarrollado en el Apéndice 9.3, se llega a la Tabla 6-4, a partir de ella y según la ecuación (6-15), se ha construido la Figura 6-20. Como se ve los puntos se ajustan

TABLA 6-3

Experimentos a 260°C: Aparición de CO<sub>2</sub>

Experimento Nº	Relación molar O <sub>2</sub> /p-tolueno de metilo	M/F <sub>x</sub>	P <sub>u</sub> (atm)	r <sub>3</sub> ·10 <sup>3</sup>	P <sub>u</sub> /r <sub>3</sub>
I-5	16	350	0,00143	0,0221	65
I-6	16	500	0,00191	0,0312	61
II-4	48	925	0,00062	0,0091	68
II-5	48	1038	0,00071	0,0098	72
II-6	48	1480	0,00092	0,0125	73

TABLA 6-4

Experimentos a 280°C: Desaparición p-tolueno de metilo

Experimento Nº	Relación molar O <sub>2</sub> /p-tolueno de metilo	M/F <sub>x</sub>	P <sub>x</sub> (atm)	r · 10 <sup>3</sup>	P <sub>x</sub> /r <sub>1</sub>
-	16	0	0,01365	0,600	22,8
III-1	16	62,5	0,01310	0,584	22,6
III-2	16	125	0,01263	0,568	22,2
III-3	16	187,5	0,01222	0,552	22,1
III-4	16	250	0,01174	0,536	21,9
III-5	16	350	0,01092	0,511	21,4
III-6	16	500	0,01010	0,472	21,4
-	48	0	0,00465	0,250	18,6
IV-1	48	185	0,00444	0,241	18,4
IV-2	48	370	0,00421	0,232	18,1
IV-3	48	555	0,00405	0,223	18,1
IV-4	48	740	0,00388	0,214	18,1
IV-5	48	1038	0,00356	0,200	17,8
IV-6	48	1480	0,00319	0,179	17,8

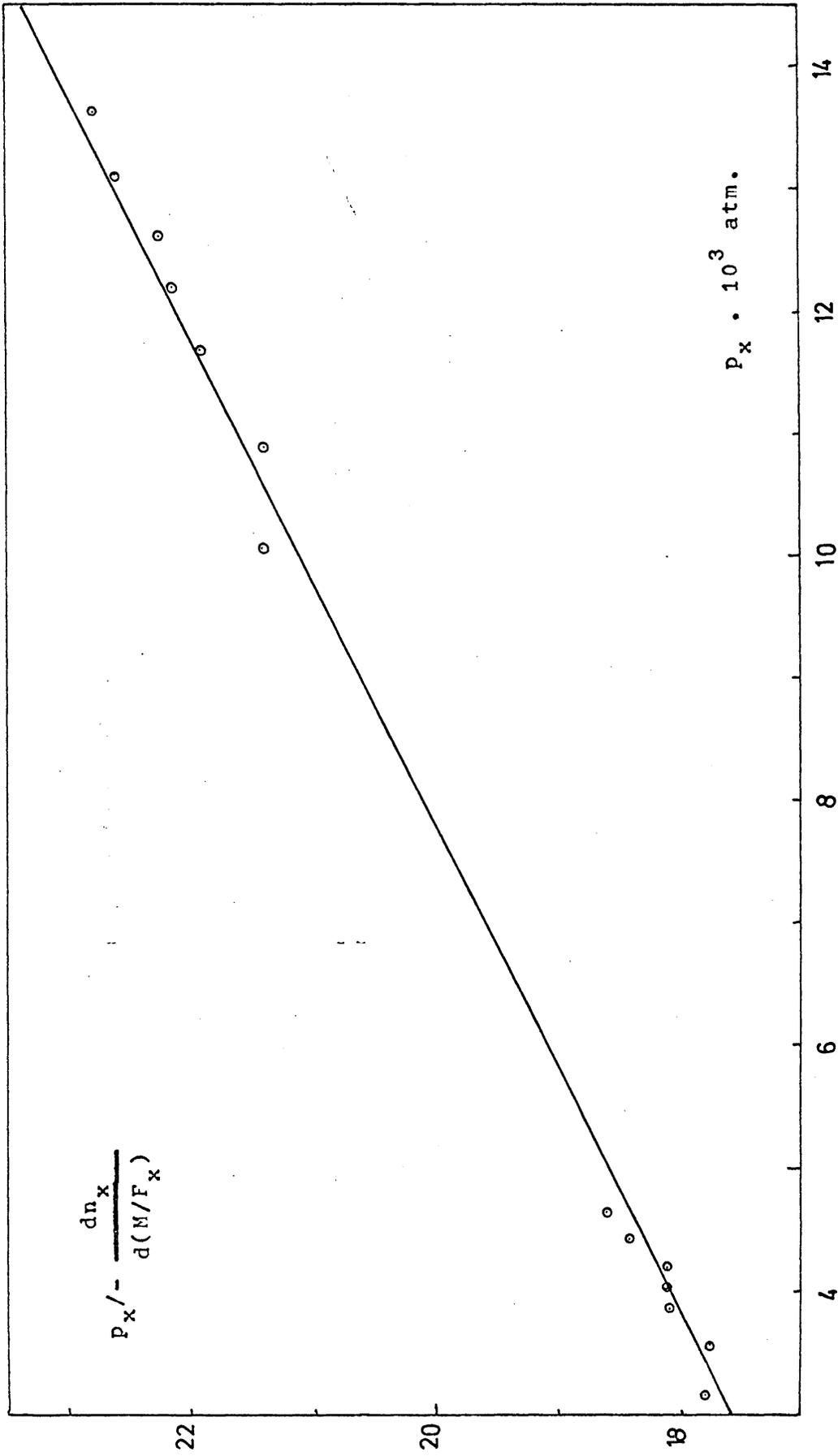


FIGURA 6-20

bastante bien a una recta de pendiente positiva y ordenada en el origen positiva, cuyos valores obtenidos por ajuste por mínimos cuadrados son:

$$1/k'_1 = 16,1$$

$$k''_1/k'_1 = 504$$

de donde

$$k'_1 = 0,0622 \frac{\text{mmoles}}{(\text{gr. catalizador})(\text{minuto})(\text{atm})}$$

y

$$k''_1 = 31,4 \frac{1}{\text{atm}}$$

## 2.B.- Aparición de CO<sub>2</sub>

Del modo indicado se llega a la Tabla 6-5, y de acuerdo con la ecuación (6-16) se ha construido la Figura 6-21. Aunque los datos siguen siendo como en los experimentos a 260°C bastante imprecisos ya se dispone de mayor número de puntos experimentales y pueden deducirse conclusiones más seguras. En la Figura 6-21 se aprecia que el valor de  $p_u / \{dn'_s/d(M/F_x)\}$  no crece ni disminuye con  $p_u$  sino que oscila alrededor de un valor medio, de acuerdo con el mecanismo que prevee que la etapa de reacción superficial es la controlante {ecuación (6-14)}:

$$\frac{p_u}{\{dn'_s/d(M/F_x)\}} = \text{Constante} = 1/k_3 \longrightarrow \frac{dn'_s}{d(M/F_x)} = k_3 p_u$$

El valor de  $k_3$  mediaaritmética de todos los puntos experimentales, resultó ser:

$$k_3 = 0,0336$$

Esta conclusión esta de acuerdo con la alcanzada a 260°C aunque allí dada la inseguridad de los datos solo se esbozó como posibilidad.

TABLA 6-5

Experimentos a 280°C: Aparición de CO<sub>2</sub>

Experimento Nº	Relación molar O <sub>2</sub> /p-tolueno de metilo	M/F <sub>x</sub>	P <sub>u</sub> (atm)	r <sub>3</sub> ·10 <sup>3</sup>	P <sub>u</sub> /r <sub>3</sub>
III-2	16	125	0,00098	0,0392	25,0
III-3	16	187,5	0,00135	0,0488	28,7
III-4	16	250	0,00176	0,0584	30,1
III-5	16	350	0,00248	0,0736	33,7
III-6	16	500	0,00318	0,0968	32,9
IV-2	48	370	0,00043	0,0145	29,7
IV-3	48	555	0,00057	0,0193	29,6
IV-4	48	740	0,00072	0,0242	29,8
IV-5	48	1030	0,00100	0,0320	31,2
IV-6	48	1480	0,00130	0,0436	29,9

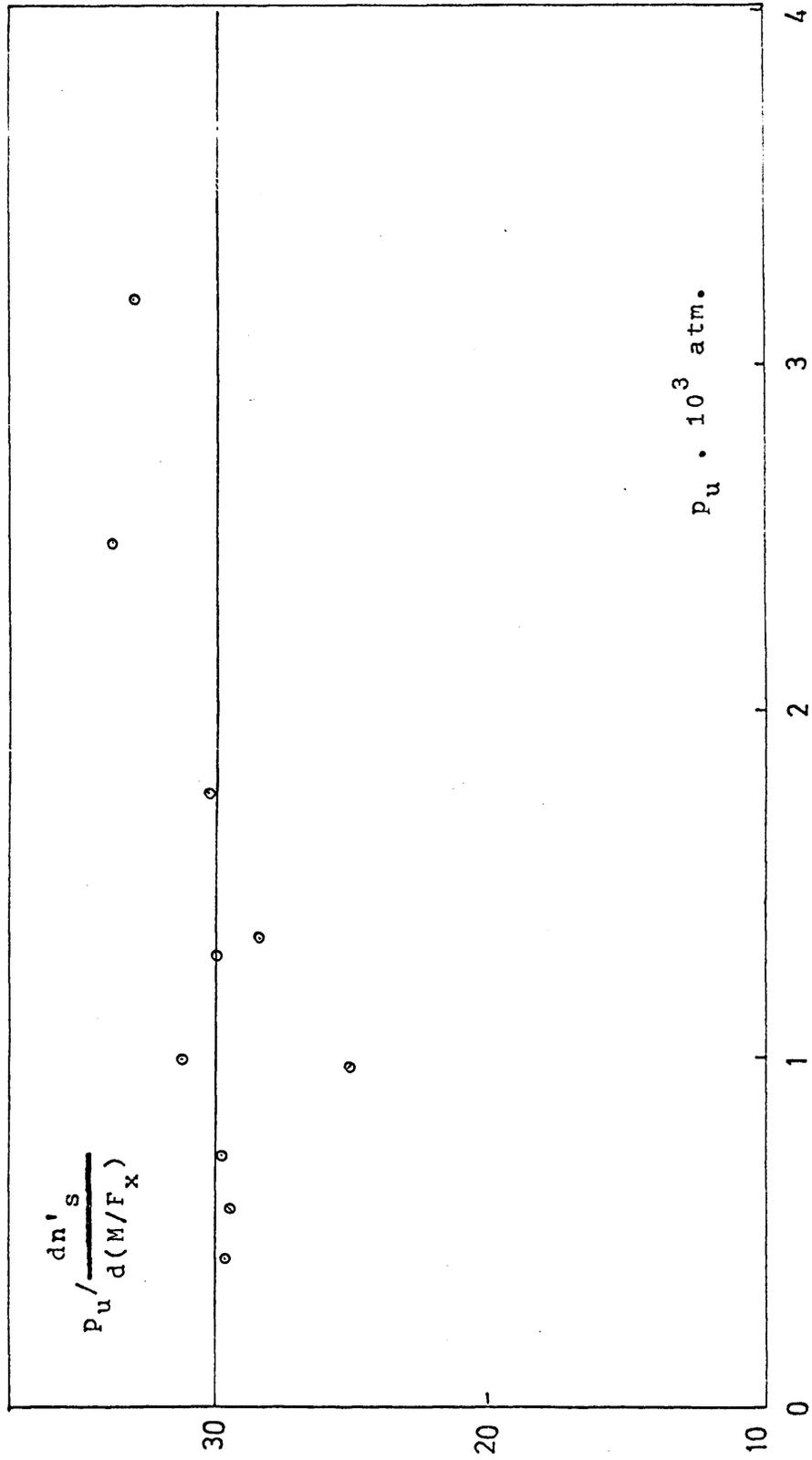
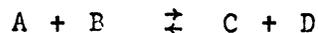


FIGURA 6-21

6.2.2.2.5 Estudio cinético de la reacción de hidrólisis

En el Apéndice 9.3 se ha hecho el tratamiento teórico de la reacción general



a la que se ajusta la hidrólisis del p-toluate de metilo.

Se ajustan las hipótesis:

1) La reacción está muy desplazada hacia la derecha por la desaparición de uno de los productos: metanol.

2) La fracción de superficie útil del catalizador cubierta por los productos de reacción puede considerarse despreciable.

Por analogía con el proceso de oxidación se considerará en primer lugar el mecanismo  $\beta$ ), (véase Apéndice 9.3): reacción entre p-toluate de metilo en fase gaseosa y agua adsorbida sobre la superficie del catalizador.

Según la etapa controlante resultan dos ecuaciones de velocidad de reacción:

A) Reacción superficial controlante:

A partir de la ecuación (9-61) con las hipótesis 1) y 2) se llega a:

$$r = \frac{k_s K_{a_A} P_A P_B}{1 + K_{a_A} P_A + K_{a_I} P_I}$$

que aplicada a la reacción de hidrólisis del p-toluate de metilo, conduce a

$$r = \frac{k_1 P_{H_2O} P_x}{1 + k_2 P_{H_2O}} \quad (6-20)$$

B) Adsorción de agua controlante:

De forma análoga a partir de la ecuación (9-60), se llega a

$$r = k P_{H_2O} \quad (6-21)$$

6.2.2.2.6 Tratamiento de los experimentos a 300°C

A esta temperatura la velocidad de desaparición de p-tolueno de metilo y de aparición de los productos vienen dadas de acuerdo con el esquema del proceso global adoptado por:

$$-\frac{dn_x}{d(M/F_x)} = r_1 + r_2 \quad (6-1)$$

$$\frac{dn_u}{d(M/F_x)} = r_1 - r_3 \quad (6-2)$$

$$\frac{dn_v}{d(M/F_x)} = r_2 - r_4 \quad (6-3)$$

$$\frac{dn'_s}{d(M/F_x)} = r_3 + r_4 \quad (6-4)$$

A) Aparición de CO<sub>2</sub>:

Se ha visto en el tratamiento de los experimentos a 260°C y 280°C, que los resultados de la oxidación de monometil tereftalato a CO<sub>2</sub> pueden explicarse admitiendo que éste en fase gaseosa reacciona con el oxígeno adsorbido siendo la reacción superficial la etapa controlante, {ecuación (6-14)}:

$$r_4 = k_4 P_v$$

La velocidad de aparición de CO<sub>2</sub>, vendrá dada por:

$$dn'_s / \{d(M/F_x)\} = r_3 + r_4 = k_3 P_u + k_4 P_v \quad (6-22)$$

ecuación que puede expresarse linealmente, dividiendo los dos miembros por  $p_v$ :

$$\frac{dn'_s / \{d(M/F_x)\}}{p_v} = k_3 (p_u/p_v) + k_4 \quad (6-23)$$

A partir de las ecuaciones de las curvas de distribución deducidas en el Apéndice 9.3, se llega a la Tabla 6-6 y con ella y según la ecuación (6-23) a la Figura 6-22. Como se ve los 10 puntos experimentales se ajustan bastante bien a una línea recta de pendiente positiva y ordenada en el origen positiva, lo cual está de acuerdo con la ecuación indicada.

El ajuste por mínimos cuadrados de los puntos experimentales a la ecuación de una recta (véase Apéndice 9.3) permite deducir los valores más probables de la pendiente y de la ordenada en el origen:

$$k_3 = 0,0926 \frac{\text{mmoles}}{(\text{gr. catalizador})(\text{minuto})(\text{atm.})}$$

$$k_4 = 0,1360 \frac{\text{mmoles}}{(\text{gr. catalizador})(\text{minuto})(\text{atm.})}$$

B) Aparición de ácido p-toluico:

La velocidad de aparición de ácido p-toluico viene dada por:

$$\frac{dn_v}{d(M/F_x)} = r_2 - r_4 \quad (6-3)$$

como  $r_4 = k_4 p_v = 0,1360 p_v$ , despejando  $r_2$  de la ecuación (6-3)

$$r_2 = \frac{dn_v}{d(M/F_x)} + 0,1360 p_v \quad (6-24)$$

TABLA 6-6

Experimentos a 300°C: Aparición de CO<sub>2</sub>

Experimento N°	Relación molar O <sub>2</sub> /p-tolueno de metilo	M/F <sub>x</sub>	P <sub>u</sub> ·10 <sup>3</sup> (atm.)	P <sub>v</sub> ·10 <sup>3</sup> (atm.)	r <sub>3</sub> ·10 <sup>3</sup>	r <sub>3</sub> /P <sub>v</sub>	P <sub>u</sub> /P <sub>v</sub>
V-2	16	125	1,433	0,082	0,1409	1,718	17,50
V-3	16	187,5	2,048	0,177	0,2281	1,289	11,53
V-4	16	250	2,594	0,341	0,3152	0,924	7,60
V-5	16	350	3,208	0,723	0,4546	0,629	4,44
V-6	16	500	3,822	1,693	0,6638	0,392	2,26
VI-1	48	185	0,302	0,000	0,0371	--	--
VI-2	48	370	0,581	0,037	0,0588	1,589	15,62
VI-3	48	555	0,809	0,084	0,0804	0,957	9,67
VI-4	48	740	0,977	0,149	0,1021	0,685	6,56
VI-5	48	1038	1,256	0,302	0,1371	0,454	4,15
VI-6	48	1480	1,581	0,628	0,1888	0,801	2,52

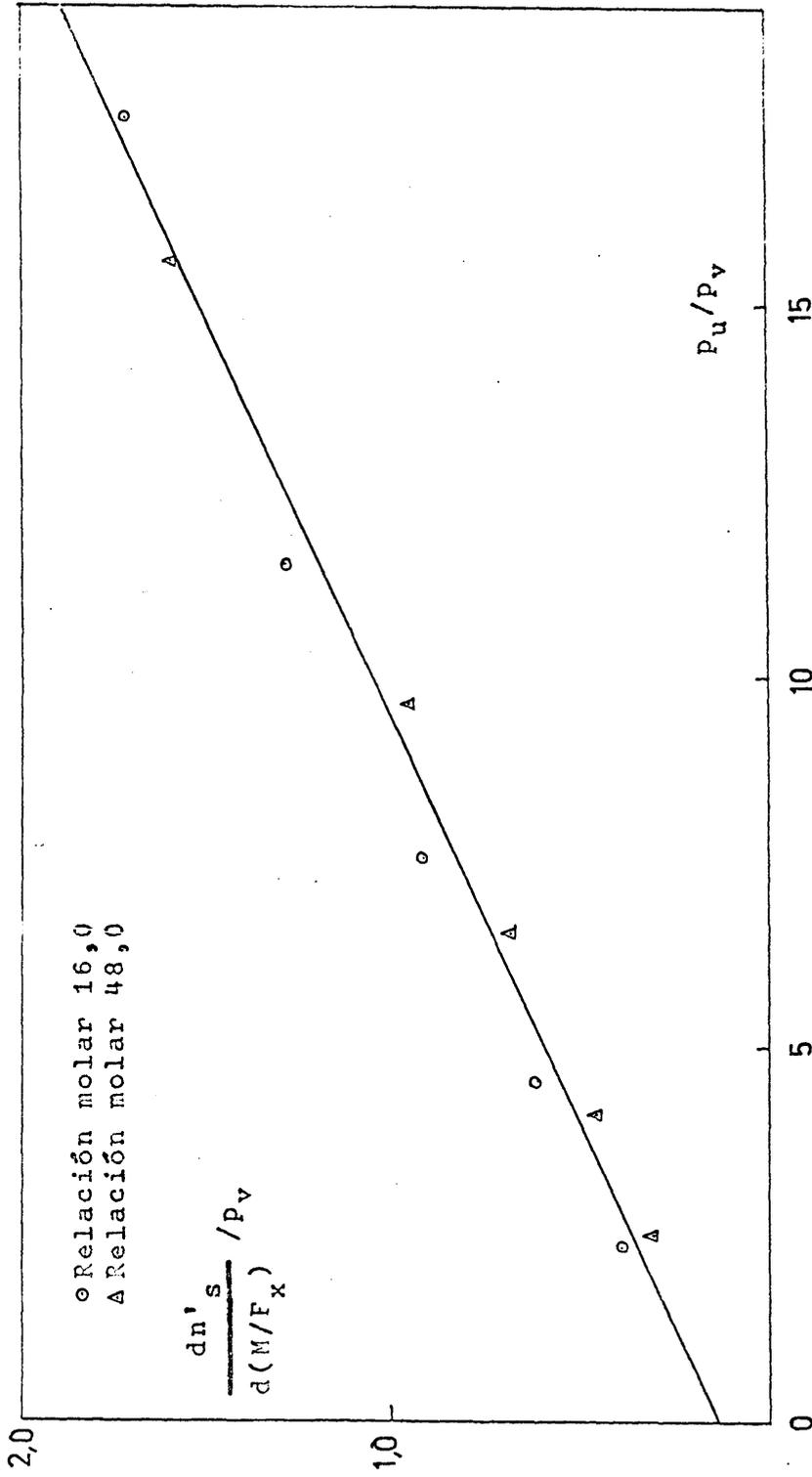


FIGURA 6-22

para ensayar las ecuaciones (6-20) y (6-21) se ha de calcular previamente la presión parcial de vapor de agua:

Teniendo en cuenta las reacciones de oxidación, un balance de hidrógeno tomando como base 1 mol de p-toluenato de metilo alimentado, conduce a:

$$5 - (5 n_x + 4 n_u + 4 n_v) =$$

= moles de H<sub>2</sub>O/mol de p-toluenato de metilo alimentado,

por tanto la presión parcial de vapor de agua vendrá dada por:

$$P_{H_2O} = 5 - (5n_x + 4n_u + 4n_v) = \frac{F_x}{F_T} r \quad (6-25)$$

A partir de las ecuaciones (6-24) y (6-25), utilizando además las ecuaciones ajustadas para las curvas de aparición del ácido p-toluico en el Apéndice 9.3, se construye la Tabla (6-7).

Para comprobar la ecuación

$$r_2 = \frac{k_1 P_{H_2O} P_x}{1 + k_2 P_{H_2O}} \quad (6-20)$$

Se reordena para darle forma lineal,

$$\frac{P_{H_2O} P_x}{r_2} = 1/k_1 + (k_2/k_1) P_{H_2O} \quad (6-26)$$

representando  $P_{H_2O} P_x / r_2$  frente a  $P_{H_2O}$ , los puntos experimentales correspondientes a la relación molar 16 quedan alineados en una recta de pendiente negativa y los correspondientes a la relación molar 48 quedan también alineados pero en otra recta distinta, también de pendiente negativa; por tanto el mecanismo supuesto con la etapa de reacción superficial controlante no es adecuado para interpretar los datos experimentales, ya que todos los puntos deberían quedar alineados en una única

TABLA 6-7

Experimentos a 300°C: Aparición de ácido p-toluico

Experimento Nº	$p_v \cdot 10^3$ (atm.)	$r_4 \cdot 10^3$	$\left[ \frac{dn_v}{d(M/F_x)} \right] \cdot 10^3$	$r_2 \cdot 10^3$	$p_{H_2O} \cdot 10^3$ (atm.)	$p_x \cdot 10^3$ (atm.)	$[p_x \cdot p_{H_2O}] \cdot 10^3$ (atm.)	$\frac{p_x p_{H_2O}}{r_2}$
V-2	0,0810	0,0111	0,1016	0,1127	1,86	12,05	0,0224	0,198
V-3	0,1775	0,0241	0,1736	0,1977	3,72	14,12	0,0414	0,209
V-4	0,3413	0,0464	0,2456	0,2920	5,25	10,25	0,0538	0,134
V-5	0,7235	0,0984	0,3608	0,4592	8,90	8,71	0,0775	0,169
V-6	1,6920	0,2301	0,5336	0,7637	14,92	5,98	0,0892	0,117
VI-2	0,0372	0,0051	0,0427	0,0478	0,97	3,96	0,0038	0,079
VI-3	0,0837	0,0114	0,0637	0,0751	1,47	3,64	0,0054	0,072
VI-4	0,1488	0,0202	0,0918	0,1120	2,17	3,32	0,0072	0,064
VI-5	0,3023	0,0411	0,1314	0,1725	3,41	2,72	0,0093	0,054
VI-6	0,6278	0,0854	0,1901	0,2755	5,70	1,74	0,0099	0,036

recta de pendiente positiva, ecuación (6-26).

Para comprobar la ecuación

$$r_2 = k_2 P_{H_2O} \quad (6-21)$$

se representó  $r_2$  frente a  $P_{H_2O}$ , Figura 6-23; se observa en ella que los puntos experimentales quedan muy bien alineados en una recta de pendiente positiva que pasa por el origen, lo cual está justamente de acuerdo con la ecuación 6-21 que por tanto permite explicar los resultados experimentales en el supuesto de que el mecanismo con la etapa de adsorción de agua controlante sea el correcto. El valor de la constante  $k_2$  se obtuvo por ajuste de los puntos experimentales (ver Apéndice C) y resultó:

$$k_2 = 0,0515 \frac{\text{mmoles}}{(\text{gr. catalizador})(\text{minuto})(\text{atm})}$$

C) Aparición de monometil tereftalato:

La velocidad de aparición de monometil tereftalato viene dada por

$$\frac{dn_u}{d(M/F_x)} = r_1 - r_3 \quad (6-2)$$

como  $r_3 = k_3 p_u = 0,0926 p_u$ , despejando  $r_1$ ,

$$r_1 = \frac{dn_u}{d(M/F_x)} + 0,0926 p_u \quad (6-27)$$

De forma análoga al tratamiento de la velocidad de aparición de ácido p-toluico mediante la ecuación (6-27) y las ecuaciones ajustadas de las curvas de aparición de monometil tereftalato (Apéndice 9.3) se construye la Tabla 6-8. Si el mecanismo comprobado como posible a 260 y 280°C lo fuera también a esta temperatura, entonces  $r_1$  vendría dada por la ecuación (6-8) y una representación de  $p_x/r_1$  frente a  $p_x$  daría una rec-

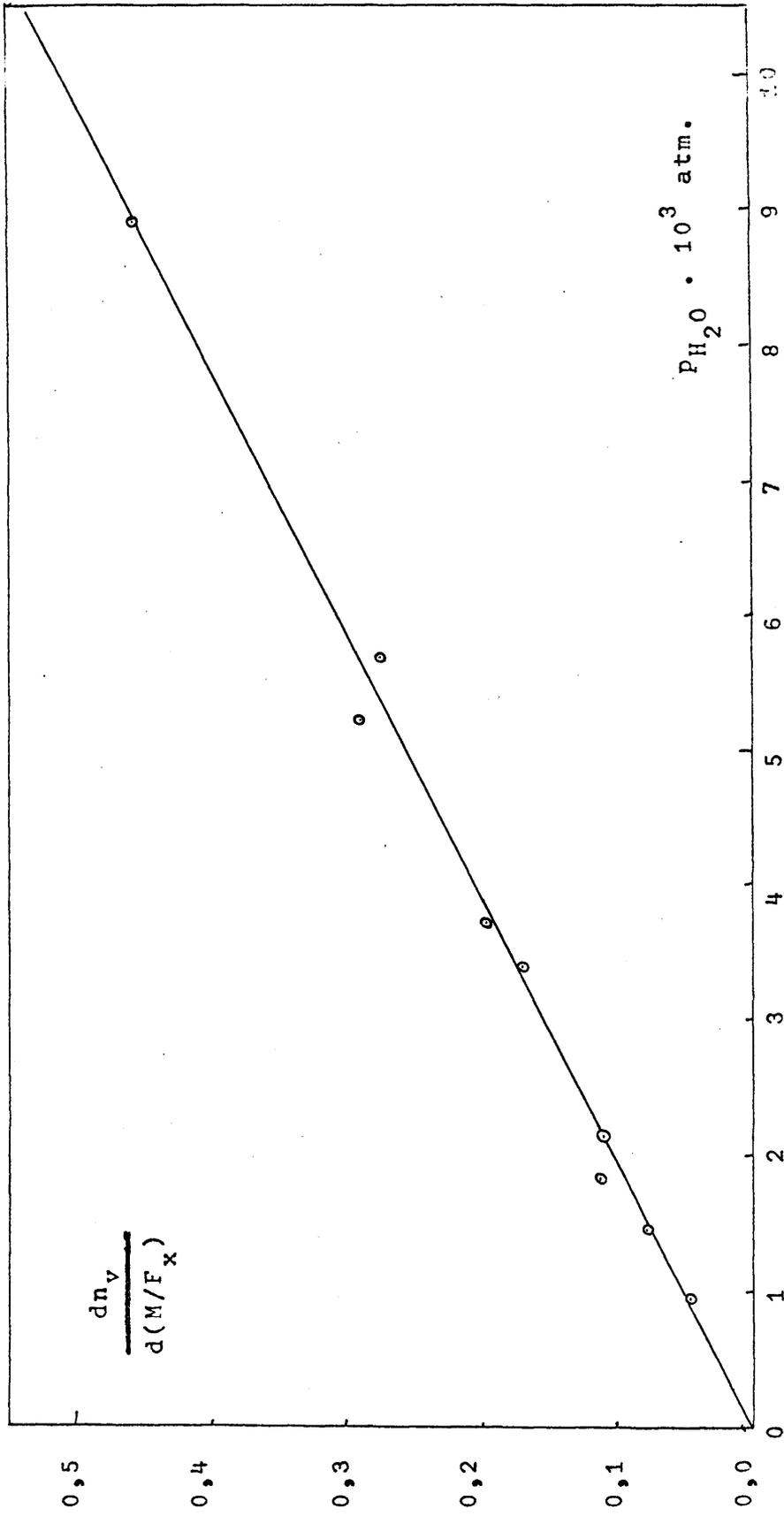


FIGURA 6-23

TABLA 6-8

Experimentos a 300°C: Aparición de monometil-tereftalato

Experimento Nº	$P_u \cdot 10^3$ (atm.)	$r_3 \cdot 10^3$	$\frac{dn_u}{d(M/F_x)} \cdot 10^3$	$r_1 \cdot 10^3$	$P_x \cdot 10^3$ (atm.)	$P_x/r_1$
-	0,000	0,000	0,950	0,950	13,65	14,4
V-1	0,819	0,076	0,852	0,928	12,83	13,8
V-2	1,433	0,133	0,755	0,888	12,05	13,6
V-3	2,048	0,190	0,657	0,847	11,12	13,1
V-4	2,594	0,240	0,560	0,800	10,25	12,8
V-5	3,208	0,297	0,404	0,701	8,71	12,4
V-6	3,822	0,354	0,170	0,524	5,98	11,4
-	0,000	0,000	0,410	0,410	4,65	11,3
VI-1	0,302	0,028	0,362	0,390	4,32	11,1
VI-2	0,581	0,054	0,314	0,368	3,96	10,8
VI-3	0,809	0,074	0,265	0,339	3,64	10,7
VI-4	0,977	0,090	0,217	0,307	3,32	10,8
VI-5	1,256	0,116	0,140	0,256	2,72	10,6
VI-6	1,581	0,145	0,025	0,170	1,74	10,2

ta de pendiente positiva y ordenada en el origen también positiva de acuerdo con la ecuación (6-15).

En la Figura 6-24 se ha hecho esta representación, en la que se ve que los resultados experimentales se ajustan efectivamente a una recta de pendiente positiva y ordenada en el origen también positiva, que ajustada por mínimos cuadrados (ver Apéndice 9.3), conduce a los valores más probables de la pendiente y de la ordenada en el origen:

$$1/k'_1 = 9,65$$

$$k''_1/k'_1 = 320$$

de donde,

$$k'_1 = 0,104 \frac{\text{mmoles}}{(\text{gr.catalizador})(\text{minuto})(\text{atm})}$$

$$\text{y } k''_1 = 33,2 \frac{1}{\text{atm}}$$

#### 6.2.2.2.7 Constantes de velocidad de reacción.

Las ecuaciones (6-11) y (6-12) relacionan las constantes  $k'$  y  $k''$  de la ecuación (6-8) con las constantes específicas de velocidad correspondientes a la etapa de reacción superficial  $k_s$  y de adsorción de oxígeno  $k_{aO_2}$  de la reacción de oxidación de p-tolurato de metilo a monometil tereftalato. Si se reordenan para tener en forma explícita  $k_s$  y  $k_{aO_2}$  se tiene:

$$k_s = k' \quad (6-28)$$

$$k_{aO_2} = \frac{k'}{k''} \frac{1}{p_{O_2}} \quad (6-29)$$

En la Tabla 6-9 se relacionan los valores obtenidos de  $k'$  y  $k''$  a las tres temperaturas utilizadas en los experimentos; la presión parcial de oxígeno aproximadamente constante en todos los experimentos fue:

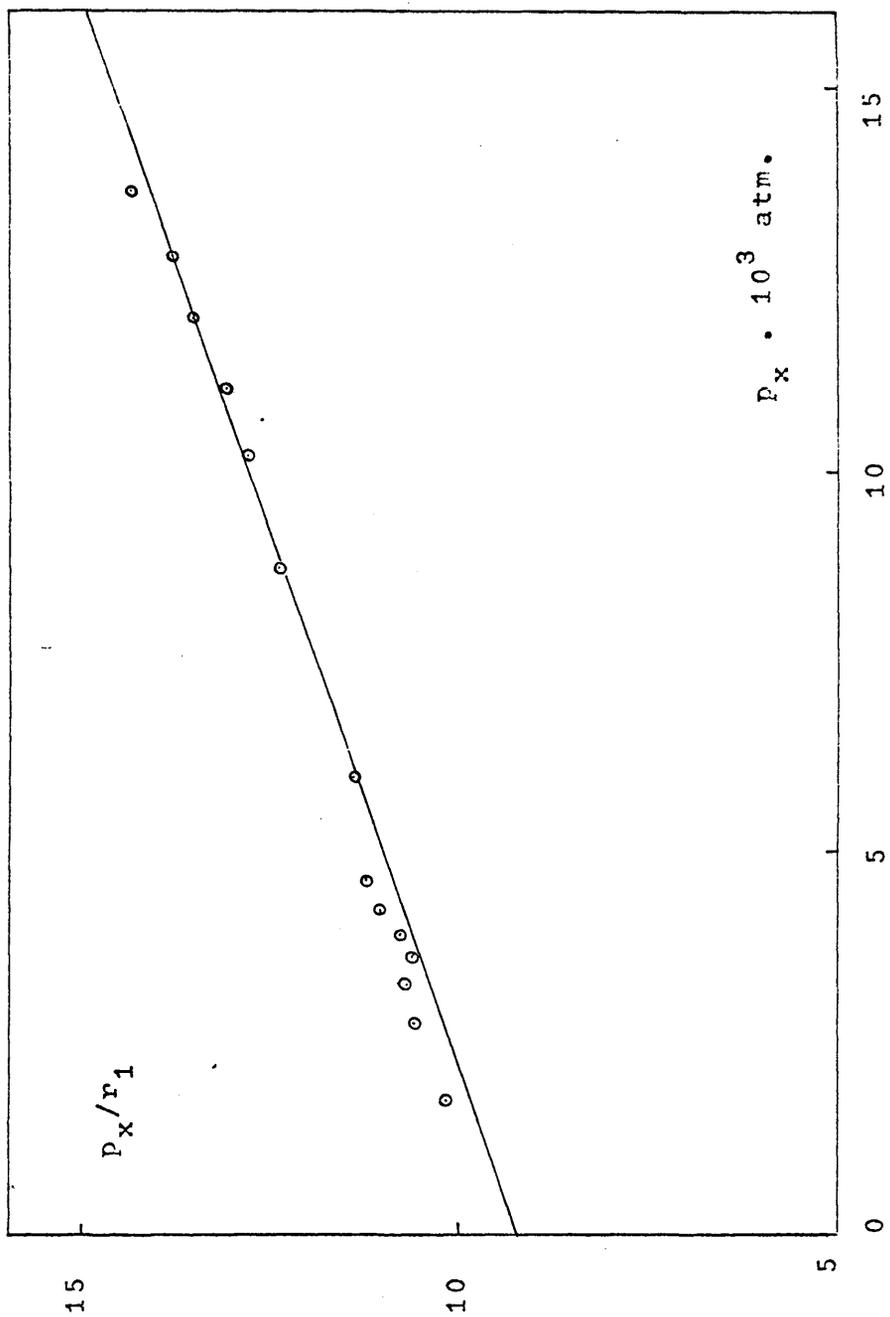


FIGURA 6-24

$$P_{O_2} = (F_{O_2}/F_T) r = 0,218 \text{ atm.}$$

Con las ecuaciones (6-28) y (6-29) se han calculado los valores de  $k_s$  y  $k_{a_{O_2}}$  correspondientes a las tres temperaturas resumiéndose los resultados en la Tabla 6-10.

Para la reacción de oxidación de monometil tereftalato a  $CO_2$  la ecuación de velocidad es:

$$r = k_3 P_u$$

y los valores encontrados para la constante  $k_3$  a las tres temperaturas han sido:

TABLA 6-11

Temperatura °C	$k_3 \cdot 10^2$ mmoles
	(gr.catalizador)(min.)(atm)
260	1,47
280	3,36
300	9,26

En la Figura 6-25 se han representado los valores de las tres constantes  $k_s$ ,  $k_{a_{O_2}}$  y  $k_3$  frente a  $1/T$  °K en papel semilogarítmico,; en ella se observa que los valores de cada una de las constantes para las distintas temperaturas ensayadas quedan alineadas en rectas de pendiente negativa de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-(\Delta.E/RT)}$$

TABLA 6-9

Valores de las constantes  $k'$  y  $k''$  de la ecuación (VI-8)

Temperatura °C	$k' \cdot 10^2$ mmoles		$k''$ 1
	(gr. catalizador) (minuto) (atm)		(atm.)
260	4,47		66,2
280	6,22		31,4
300	10,40		33,2

TABLA 6-10

Valores de las constantes  $k_s$  y  $k_{aO_2}$  de la reacción de oxidación de p-toluate de metilo a monometil-tereftalato

Temperatura °C	$k_s \cdot 10^2$ mmoles		$k_{aO_2} \cdot 10^2$ mmoles	
	(gr. cat.)(min.)(atm)		(gr. cat.)(min.)(atm)	
260	4,47		0,31	
280	6,22		0,91	
300	10,40		1,44	

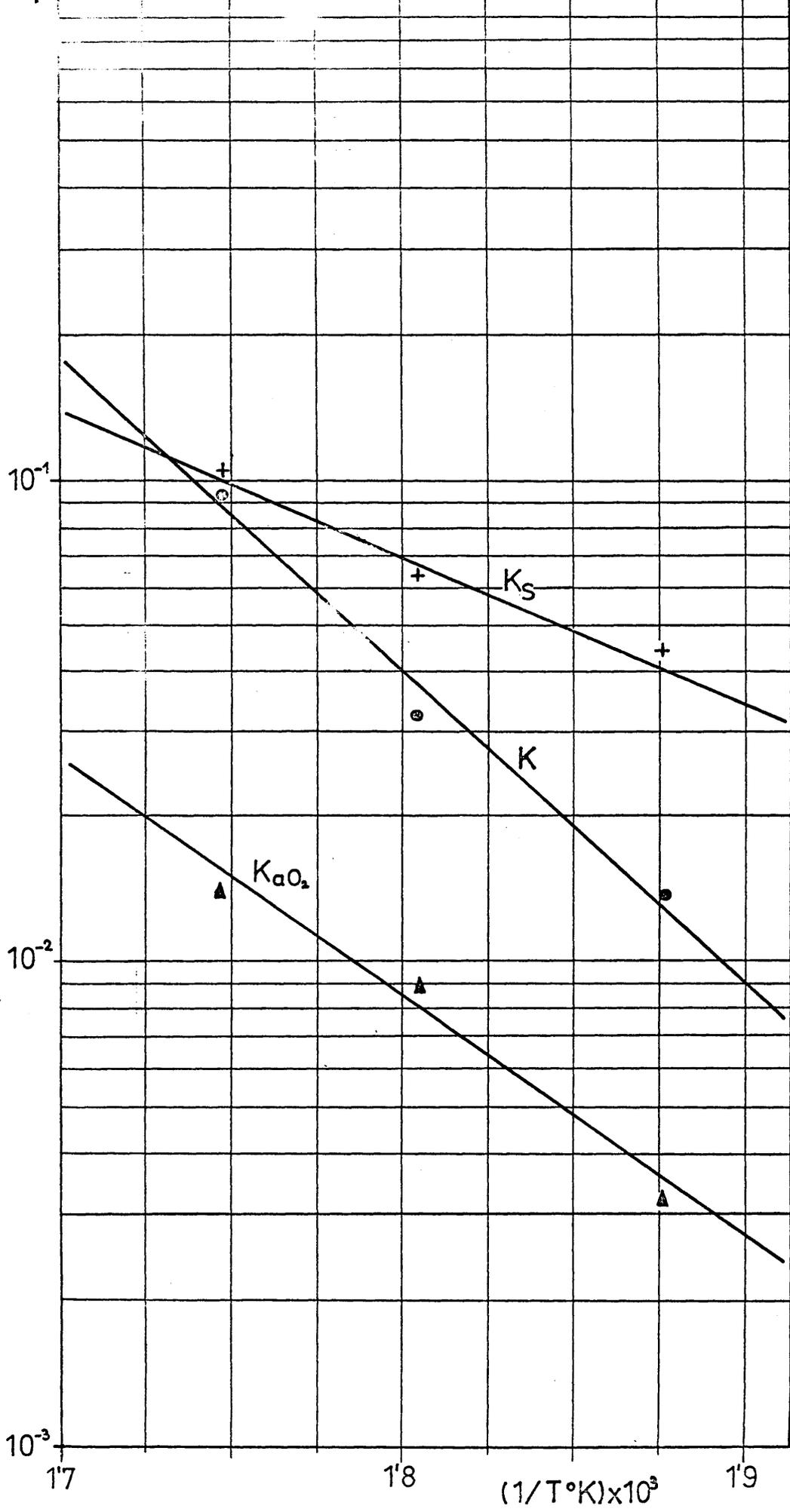


Fig. 6.25

Como era de esperar ya que se trata de constantes de velocidad de reacción. Para las tres constantes indicadas se tienen pues las ecuaciones (obtenidas por ajuste por mínimos cuadrados):

$$k_s = 6,6 \cdot 10^3 e^{-(6360/T)} \quad (6-30)$$

$$k_{a_{O_2}} = 19,5 \cdot 10^6 e^{-(11980/T)} \quad (6-31)$$

$$k_3 = 2,49 \cdot 10^9 e^{-(13790/T)} \quad (6-32)$$

De (6-30) y (6-31) se deducen las energías aparentes de activación de las etapas de reacción superficial y de adsorción de oxígeno correspondientes a la reacción de oxidación de p-toluate de metilo a monometil tereftalato:

Etapas de reacción superficial:  $\Delta E^* = 12650$  cal/molgr.

Etapas de adsorción de oxígeno:  $\Delta E^* = 23840$  cal/molgr.

Analogamente de (6-32) se deduce la siguiente energía aparente de activación para la oxidación de monometil tereftalato a  $CO_2$

$$\Delta E^* = 27400 \text{ cal/molgr.}$$

#### 6.2.2.2.8 Resumen del tratamiento cinético

Se han interpretado los resultados experimentales con los siguientes mecanismos:

1) Reacciones de oxidación.- El compuesto orgánico en fase gaseosa reacciona con el oxígeno adsorbido.

1.a) En la reacción de oxidación del p-toluate de metilo a monometil tereftalato, las dos etapas superficiales: adsorción de oxígeno y reacción superficial influyen determinando entre ambas la velocidad global de reacción.

1.b) En las reacciones de oxidación del monometil tereftalato a  $\text{CO}_2$  y de ácido p-toluico a  $\text{CO}_2$  la etapa de reacción superficial es la controlante.

2) Reacción de hidrólisis.- El p-toluato de metilo en fase gaseosa reacciona con el agua adsorbida, siendo la etapa de adsorción de agua controlante.

6.2.2.2.9 Ecuación de velocidad neta de formación de monometil tereftalato. Comprobación en las condiciones óptimas de reacción

Resumiendo los resultados anteriores, se tiene la siguiente ecuación de velocidad neta de formación de monometil tereftalato:

$$\frac{dn_u}{d(M/F_x)} = \frac{k' p_x}{1 + k'' p_x} - k_3 p_u \quad (6-33)$$

donde

$$k' = k_s = 6,6 \cdot 10^3 e^{-(6360/T)} \quad (6-34)$$

$$k'' = \frac{k_s}{k_{aO_2} p_{O_2}} = \frac{6,6 \cdot 10^3 e^{-(6360/T)}}{19,5 \cdot 10^6 e^{-(11980/T)} \cdot 0,218}$$

$$1,55 \cdot 10^3 \cdot e^{+(5620/T)} \quad (6-35)$$

y  $k_3 = 2,49 \cdot 10^9 e^{-(13790/T)} \quad (6-32)$

Esta ecuación se comprobó en las condiciones óptimas de operación (temperatura 280°C) de la siguiente forma:

La velocidad de desaparición de p-toluato de metilo viene dada por la ecuación (6-8):

$$- \frac{dn_x}{d(M/F_x)} = \frac{k' p_x}{1 + k'' p_x}$$

donde {ecuación (6-9)}

$$p_x = n_x (F_x/F_T) r$$

sustituyendo

$$-\frac{dn_x}{d(M/F_x)} = \frac{A n_x}{1 + B n_x} \quad (6-36)$$

siendo

$$A = k'(F_x/F_T) r \quad (6-37)$$

y 
$$B = k''(F_x/F_T) r \quad (6-38)$$

Integrando la ecuación diferencial (6-36)

$$\frac{M}{F_x} = \frac{B}{A} (1 - n_x) - \frac{1}{A} \ln n_x \quad (6-39)$$

Dada la dificultad de integración analítica, la ecuación (6-33) se pone en función de incrementos finitos:

$$\frac{\Delta n_u}{\Delta M/F_x} = \frac{A \overline{n_x}}{1 + B \overline{n_x}} - C \overline{n_u} \quad (6-40)$$

donde análogamente a (6-37) y (6-38)

$$C = k_3 \frac{F_x}{F_T} r \quad (6-41)$$

y  $\overline{n_x}$  y  $\overline{n_u}$  son los valores medios correspondientes al intervalo  $\Delta(M/F_x)$ .

A 280°C . . . 553°K, los valores de las constantes A, B y C {ecuaciones (6-34), (6-35), (6-32), (6-37), (6-38)y(6-40)} para la relación molar 16, serán:

$$A = 9,00 \cdot 10^1 e^{-11,5} = 0,910 \cdot 10^{-3}$$

$$B = 2,12 \cdot 10^{-5} e^{10,15} = 0,477$$

$$C = 3,40 \cdot 10^7 e^{-24,9} = 0,512 \cdot 10^{-3}$$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones (6-39) y (6-40) nos queda:

$$M/F_x = 524 (1 - n_x) - 1100 \ln n_x \quad (6-42)$$

$$\frac{\Delta n_u}{\Delta (M/F_x)} = \frac{0,91 \cdot 10^{-3} \bar{n}_x}{1 + 0,477 \bar{n}_x} - 0,512 \cdot 10^{-3} \bar{n}_u \quad (6-43)$$

Con las ecuaciones (6-42) y (6-43) se obtienen los datos recogidos en la Tabla 6-12, que se han representado en la Figura 6-26. Como se ve, al representar los valores de  $n_u$  calculado frente a  $n_u$  experimental los puntos quedan alineados en la diagonal, lo que indica que la ecuación deducida reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales, con una desviación máxima del 8%.

### 6.2.3 Evaluación técnica del proceso

En las condiciones óptimas de operación (Temperatura 280°C, relación molar 16), los rendimientos obtenidos oscilan entre el 20 y el 23% por paso, con selectividades de 91-88% para valores de la relación  $M/F_x$  entre 400 y 500 (gr. cat.)(min)/mmoles pTM; esto supone que con un sistema de recirculación adecuado puede obtenerse un rendimiento neto del 91-88%, del mismo orden que los indicados en la Introducción para la oxidación con aire del p-tolúato de metilo en fase líquida (rendimientos netos 91-92%, también con recirculación del alimento no reaccionado). En el Apéndice 9.3 se compara la producción horaria de dos reactores del mismo volumen, uno para el proceso en fase líquida y otro para el proceso en fase vapor, a partir de dichos calculos

se deduce que para una producción determinada, el volúmen del reactor necesario para realizar el proceso en fase líquida es de 1 a 2 veces menor que para el proceso en fase vapor; este mayor volúmen del reactor para el proceso en estudio puede quedar compensado por las siguientes circunstancias: mayor sencillez mecánica de un reactor tubular; mayor duración y fácil reactivación del catalizador; ausencia de diluyente, con las complicaciones que su empleo acarrea (recuperación, recicló, etc.), operación a presión atmosférica, fácil separación del producto de reacción (muy fijo), ya que la escasa cantidad de productos secundarios y los reaccionantes sin consumir son gaseosos a la temperatura de condensación del monometil tereftalato.

En todos los procesos en fase líquida que conducen al éster del ácido tereftálico, se alcanzan rendimientos netos similares a los anteriores, recirculando los reaccionantes sin consumir; mientras que los procesos que conducen al ácido tereftálico puro suelen obtener los mismos rendimientos en un solo paso. La competencia entre estos dos tipos de procesos se basa en la rivalidad entre el ácido tereftálico y el dimetil tereftalato como materias primas para la fabricación del poliéster; las dificultades de manejo del ácido tereftálico hacen que actualmente sea más económica la fabricación del polímero a partir de su éster dimetílico, por otra parte, la totalidad de las plantas españolas de fabricación de fibras poliéster utilizan dimetil tereftalato como materia prima y requerirían modificación en caso de tener que utilizar ácido tereftálico puro.

TABLA 6-12

Comprobación de la ecuación 6-33

---

$M/F_x$	$n_u$ experimental	$n_u$ calculado
62,5	0,040	0,037
125,0	0,070	0,073
187,5	0,097	0,104
250	0,125	0,132
350	0,178	0,181
500	0,230	0,236

---

COMPROBACION DE LA ECUACION 6.33

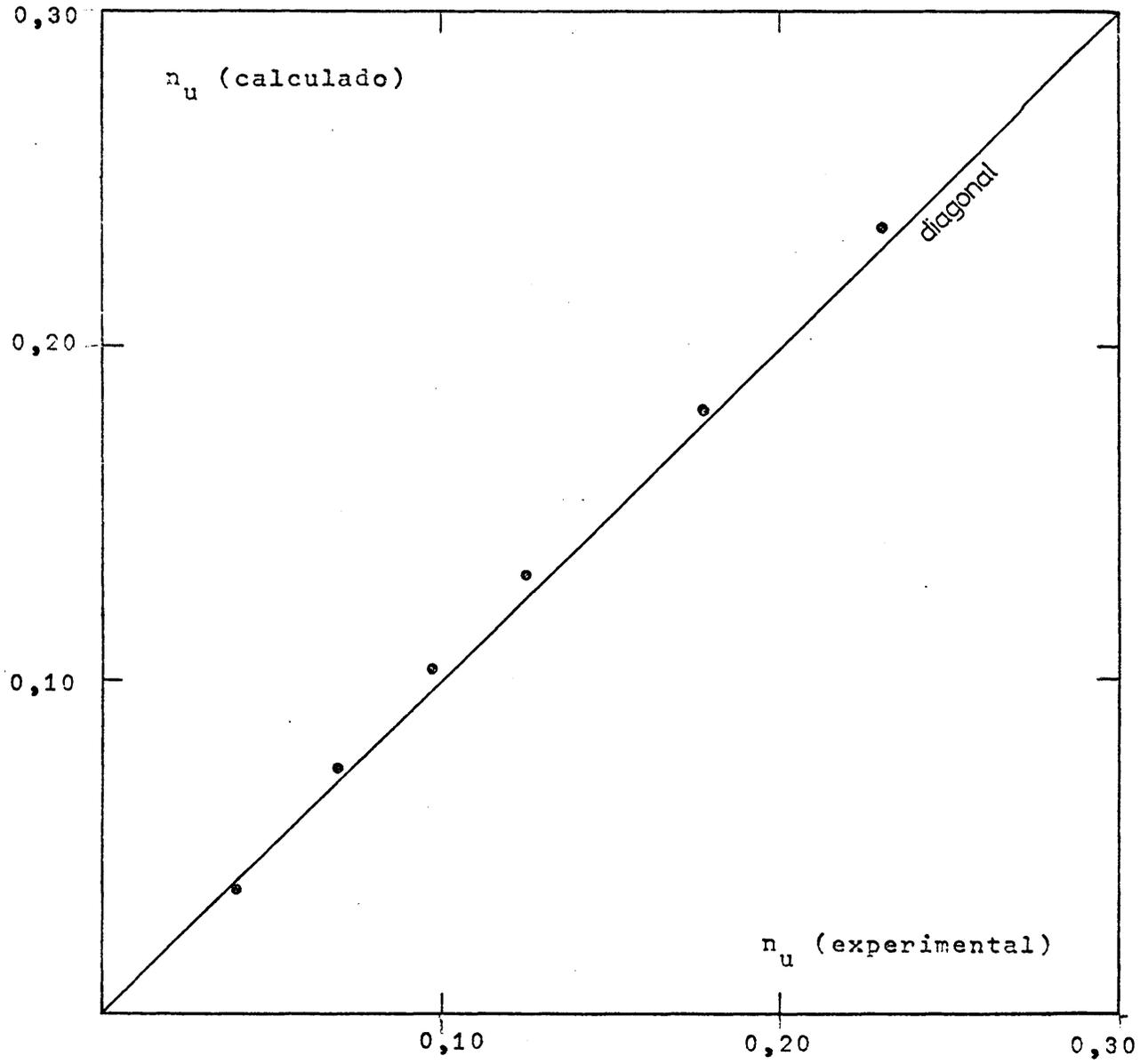


Fig.6.26

## 7. CONCLUSIONES

Como resultado de la investigación desarrollada de que se da cuenta en esta Memoria, se llega a las siguientes conclusiones:

1) La esterificación del ácido p-toluico con metanol, en fase gaseosa, en presencia de un lecho fluidizado de silicato aluminico es practicamente cuantitativa en un solo paso.

2) Se ha preparado un catalizador apropiado para la oxidación del p-toluate de metilo, en fase vapor con aire, a monometil tereftalato. Su composición es la siguiente:

10 %  $V_2O_5$

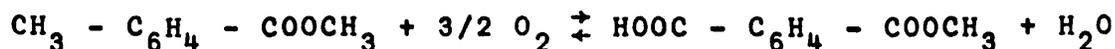
2 %  $MnO_3$

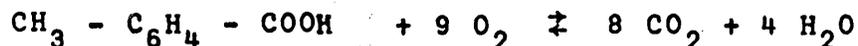
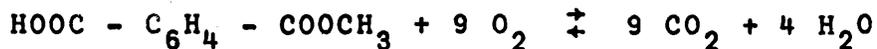
1 % Molibdato de hierro

1,5%  $P_2O_5$ , y resto alúmina

3) El proceso de oxidación se desarrolla con rendimientos comprendidos entre el 25 y el 30% por paso, con selectividad del 90%.

4) El comportamiento del sistema se explica mediante las siguientes reacciones elementales:





5) Todas estas reacciones transcurren entre el compuesto orgánico en fase gaseosa y el segundo reaccionante adsorbido sobre la superficie del catalizador. Respecto a la velocidad con que transcurren las mismas: en la primera, tanto la etapa de adsorción de oxígeno como la de reacción superficial han de ser tenidas en cuenta por desarrollarse con velocidades similares; en la segunda es controlante por su lentitud la etapa de adsorción de agua; y en las dos últimas la etapa más lenta y controlante es la de reacción superficial.

6) A temperaturas inferiores a 300°C la reacción de hidrólisis no tiene lugar.

7) Se dan cuatro ecuaciones de velocidad para las reacciones elementales indicadas, cuyas constantes deducidas a partir de los datos experimentales se expresan en función de la temperatura, deduciéndose para todas ellas los valores de las energías aparentes de activación que confirmaron la corrección de los mecanismos propuestos.

8) Las ecuaciones diferenciales representativas de las velocidades netas de desaparición de p-tolueno de metilo y de formación de monometil tereftalato, pudieron ser integradas analítica y numericamente. Por este procedimiento y para una temperatura (280°C), se calcularon los rendimientos de monometil tereftalato en función de la razón  $M/F_x$ , a las dos relaciones molares  $\text{O}_2/\text{p-tolueno de metilo}$  investigadas, reproduciéndose los valores experimentales con errores inferiores al 8%.

9) Una primera evaluación técnica del proceso, con recirculación de los reaccionantes sin consumir, hace presumir que pueda competir ventajosamente con el desarrollado en fase líquida.

## 8. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de esta investigación se recomienda:

1) Proseguir la investigación, iniciada hace algún tiempo en estos Laboratorios, sobre la oxidación del p-cimeno o p-xileno con aire en fase vapor a ácido p-toluico, utilizando catalizadores a base de  $V_2O_5$ , a temperaturas inferiores a  $300^\circ C$  y con relaciones molares  $O_2$ /hidrocarburo reducidas a fin de evitar la ulterior oxidación del ácido p-tolúico.

2) Ensayar otros catalizadores para la oxidación del p-toluato de metilo a monometil tereftalato con el fin de intentar mejorar el rendimiento por paso.

3) Aunque no es de esperar ninguna dificultad en la esterificación en fase vapor del monometil tereftalato con metanol a dimetil tereftalato, se recomienda comprobarla experimentalmente.

4) Investigar la amino-oxidación de derivados p-disustituídos del benceno; y si el rendimiento y la selectividad del proceso lo justifican estudiar el paso: dinitrilo  $\rightarrow$  dimetil éster.

## 9. APENDICES

### 9.1 APARATO: DETALLES Y ACCESORIOS

#### 9.1.1 Detalles del Aparato

En la Figura 9.1 se especifican con detalle, las dimensiones del reactor utilizado. En la calefacción del reactor se ha empleado resistencia eléctrica Tophet A, de  $\emptyset = 0,5$  mm y  $4,196 \Omega/m$ .

En la Figura 9-2 se detallan la forma y dimensiones de la pieza de unión entre el vaporizador y el reactor. El vaporizador de p-toluato de metilo consistía en un frasco burbujeador cuyas dimensiones y características están indicadas en la Figura 9-3.

#### 9.1.2 Dispositivos de medida

##### 9.1.2.1 Diafragmas medidores

Era preciso medir dos caudales de gas: nitrógeno primario y secundario en los experimentos de esterificación; y aire primario y secundario en los experimentos de oxidación. Para ello, se emplearon tubos capilares intercalados en la conducción que transportaba el gas. La pérdida de carga experimentada por la corriente gaseosa al atravesar el capilar era medida mediante un manómetro cuyas ramas estaban unidas a la conducción en las partes anterior y posterior del estrechamiento (difragma). La lectura de dicho manómetro se va a representar por  $\Delta h_m$ .

REACTOR

Esmerilado B-45

Rótula Afora  
3333

70

120

Ø:70

150

Fig.9.1

600

Ø:30

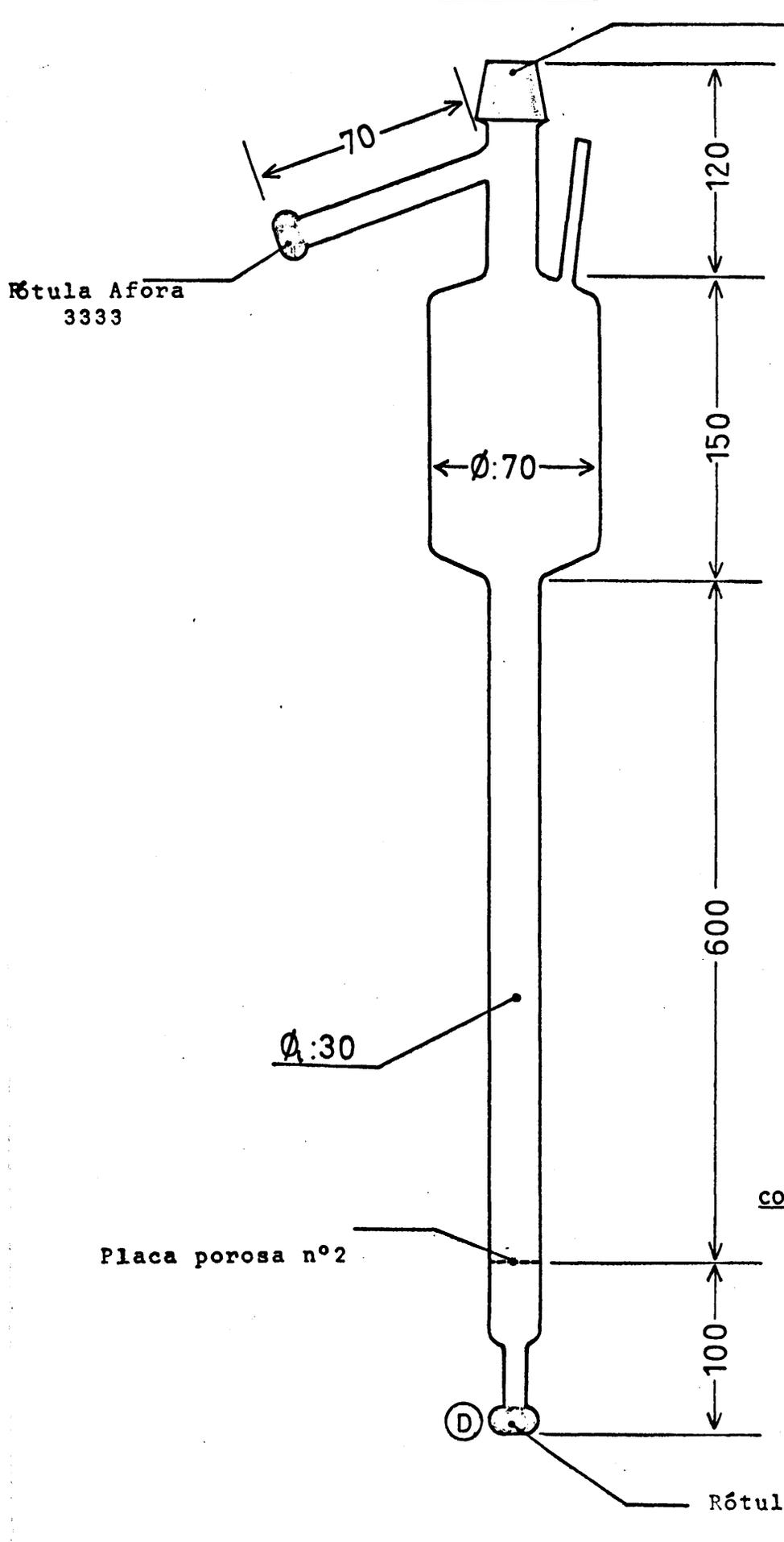
cotas en mm.

Placa porosa nº2

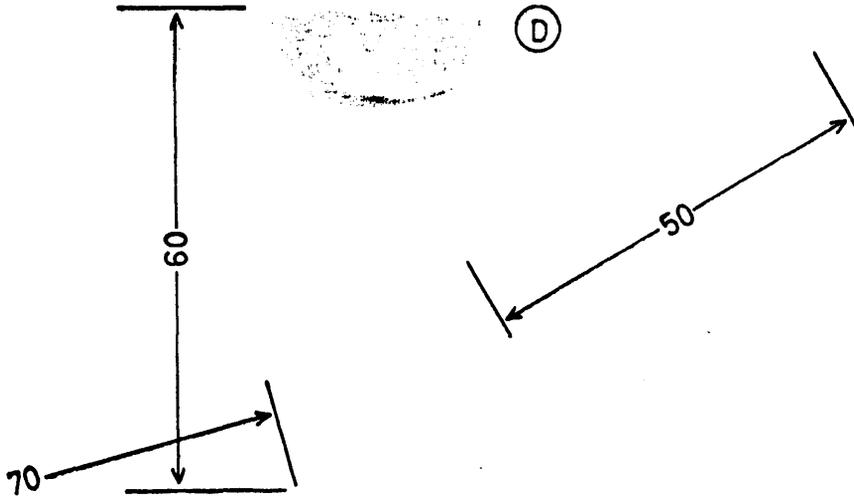
100

(D)

Rótula Afora 3333





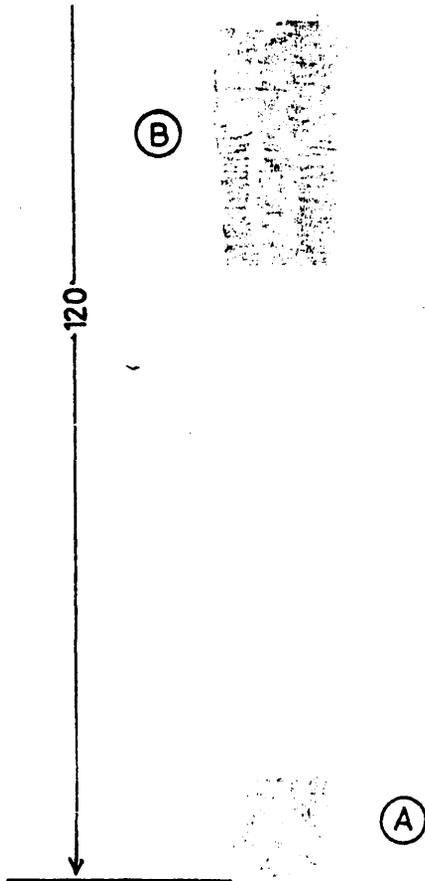


PIEZA DE UNION ENTRE EL  
VAPORIZADOR Y EL REACTOR.

(Cotas en mm)

Esmerilado intermedio B-14

Fig.9.2



Rótula QVF

VAPORIZADOR DEL p-TOLUATO DE METILO.

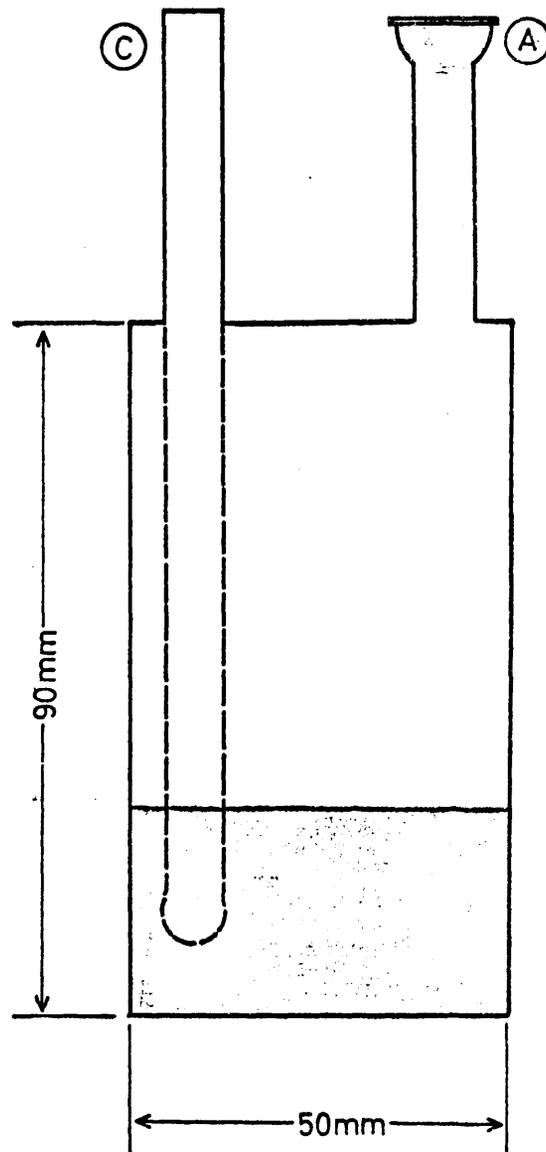


Fig.9.3

A la parte posterior del diafragma, en el sentido de la circulación del gas, va unido un manómetro de mercurio abierto, que mide la diferencia de presión entre dicho punto de la conducción y el ambiente. Con este dato  $\Delta P_{p.d.}$  se calcula la presión en dicho punto de la conducción conocida la presión barométrica  $P_{atm.}$ , esta magnitud se representa por  $P_{p.d.}$ . Un termómetro situado también en la parte posterior del diafragma mide la temperatura del gas en dicho punto,  $t_{p.d.}$ .

Aplicando el teorema de Bernouilli a las secciones anterior y posterior del diafragma se halla la siguiente relación entre estas magnitudes y el caudal de circulación  $Q_{p.d.}$  (medido a  $P_{p.d.}$  y  $t_{p.d.}$ ),

$$Q_{p.d.} \sqrt{(P_{p.d.})M/T_{p.d.}} = K \sqrt{\Delta h_m} \quad (9-1)$$

donde  $M$  es el peso molecular del gas y  
 $K$  una constante

Tomando logaritmos en la ecuación (9-1)

$$\log Q_{p.d.} \sqrt{(P_{p.d.})M/T_{p.d.}} = \log K + 1/2 \log \Delta h_m \quad (9-2)$$

Se ve que existe una relación lineal entre

$$\log Q_{p.d.} \sqrt{(P_{p.d.})M/T_{p.d.}} \text{ y } \log \Delta h_m.$$

Haciendo uso de esta relación, los diafragmas medidores se calibrarán experimentalmente representando el valor de  $Q_{p.d.} \sqrt{(P_{p.d.})M/T_{p.d.}}$  frente a  $\Delta h_m$  en papel doble logarítmico.

Para la medida del caudal en la operación de calibrado, se empleó para los caudales pequeños un contador de burbuja de 1500 cc. de medida máxima y para los caudales mayores un contador de gases de la American Meter Co.

En las Tablas 9-1, 9-2 y 9-3 se resúmen las medidas efectuadas en el calibrado de los diafragmas medidores definitivamente adoptados. También se representan las gráficas de calibrado correspondientes, en las Figuras 9-4, 9-5 y 9-6.

#### 9.1.2.2 Rotámetro

Para medir el caudal de metanol en los experimentos de esterificación se utilizó un rotámetro de 1/16", con escala de 1 a 16 y bolita de zafiro como flotador, suministrado por Fischer & Porter Ibérica.

Los calibrados suministrados por la casa son para agua y aire, y aunque es posible predecir teóricamente la curva de calibrado para cualquier otro fluido conociendo sus propiedades físicas, con objeto de conseguir mayor precisión se calibró experimentalmente.

En la Tabla 9-4 se encuentran los valores obtenidos en el calibrado experimental del rotámetro a 1 atm. y 25°C, que se han representado en la Figura 9-7.

#### 9.1.2.3 Vaporizador de p-toluato de metilo

En los experimentos de oxidación, el control perfecto del caudal de alimentación de p-toluato de metilo, adquiere una importancia fundamental ya que se está llevando a cabo el estudio cinético del proceso.

Los factores que regulan el caudal de alimentación del p-toluato de metilo son:

- a) Caudal de aire primario.
- b) Temperatura del vaporizador.
- c) Altura del p-toluato de metilo en el vaporizador sobre el nivel del burbujeador.

TABLA 9-1

Calibrado diafragma n° 2

Zona de caudales útil: de 10 a 50 cc/seg. en condiciones próximas al ambiente  
 Gas empleado: Aire (Exps. del 1 al 12) Mm = 28,84; N<sub>2</sub> (Exps. del 13 a 16) M = 28,00

Exp. No	$\Delta h_m$ mm H <sub>2</sub> O	T p.d. °K	P p.d. mm Hg	$\sqrt{(PM/T)}$ p.d.	V cc	$\theta$ seg	Q p.d. cc/seg	Q p.d. $\sqrt{(PM/T)}$ p.d.
1	10	294,0	708	8,26	3.000	371	8,1	66,9
2	20	295,5	708	8,26	3.000	272	11,0	91,1
3	30	299,5	708	8,26	3.000	220	13,6	112,7
4	50	299,5	708	8,26	3.000	170	17,6	145,8
5	90	299,5	708	8,26	3.000	126	23,8	196,7
6	111	300,0	708	8,25	3.000	114	26,3	217,1
7	140	300,0	708	8,25	3.000	98	30,6	252,5
8	173	300,0	708	8,25	3.000	90	33,3	274,9
9	273	300,5	708	8,24	6.000	140	42,9	353,2
10	322	300,5	708	8,24	6.000	129	46,5	383,2
11	372	301,0	708	8,24	6.000	119	50,4	415,5
12	422	301,0	708	8,24	6.000	112	53,6	441,4
13	40	292,5	707	8,22	1.000	62	16,1	132,7
14	93	293,0	707	8,22	1.500	59,6	25,2	207,0
15	144	293,0	707	8,22	1.500	46,8	32,1	263,5
16	261	293,0	707	8,22	1.500	34,2	43,9	360,8

TABLA 9-2

Calibrado diafragma nº 3

Zona de caudales útil: de 2 a 20 cm<sup>3</sup>/seg. en condiciones próximas al ambiente  
 Gas empleado: Aire (Exps. del 1 al 12) M<sub>m</sub> = 28,84; O<sub>2</sub> (Exps. del 13 al 16) M = 32,00

Exp. No	Δh <sub>m</sub> mm H <sub>2</sub> O	T p.d. °K	P p.d. mm Hg	$\sqrt{(PM/T)}$ p.d.	V cm <sup>3</sup>	θ seg.	Q p.d. cc/seg	Q p.d. $\sqrt{(PM/T)}$ p.d.
1	5	298,0	708	8,30	2.000	1370	1,46	12,1
2	10	298,5	708	8,30	2.000	840	2,38	19,8
3	20	298,5	708	8,30	2.100	561	3,75	31,1
4	40	298,5	708	8,30	2.000	364	5,50	45,7
5	72	298,5	708	8,30	2.000	259	7,71	64,0
6	120	298,5	708	8,30	3.000	288	10,42	86,5
7	160	298,5	708	8,30	3.000	245	12,24	101,6
8	200	299,0	708	8,30	3.000	216	13,87	115,1
9	250	299,0	708	8,30	3.000	191	15,68	130,1
10	300	298,5	708	8,30	3.000	174	17,28	143,4
11	250	298,5	708	8,30	3.000	171	18,76	155,7
12	400	298,5	708	8,30	3.000	149	20,12	167,0
13	60	294,0	708	8,77	1.000	153,3	6,52	57,2
14	105	294,0	708	8,77	1.000	108,4	9,32	81,7
15	203	294,0	709	8,78	1.000	74,3	13,46	118,2
16	382	293,5	708	8,78	1.000	61,9	16,17	142,0

TABLA 9-3

Calibrado diafragma n° 5

Zona de caudales útil: de 1,5 a 10 cm<sup>3</sup>/seg. en condiciones próximas al ambiente

Gas empleado: N<sub>2</sub> (Exps. del 1 al 6) M = 28,00; aire (Exps. del 7 al 16) M<sub>m</sub> = 28,84

Exp. N°	$\Delta h_m$ mm H <sub>2</sub> O	T °K	P p.d. mm Hg	$\sqrt{(PM/T)}$ p.d.	V cm <sup>3</sup>	$\theta$ seg	Q p.d. cm <sup>3</sup> /seg	Q p.d. $\sqrt{(PM/T)}$ p.d.
1	302	290,0	707	8,26	2.000	175,6	11,39	94,1
2	430	290,0	707	8,26	3.000	209,3	14,33	118,4
3	58	293,5	707	8,21	1.000	211,1	4,74	38,9
4	100	293,5	707	8,21	1.000	144,3	6,93	56,9
5	257	293,5	707	8,21	1.000	89,5	11,17	91,7
6	395	293,5	707	8,21	1.000	70,2	14,24	116,9
7	508	290,5	712	8,41	1.500	88,6	16,93	142,4
8	460	290,5	712	8,41	1.500	93,0	16,04	134,9
9	403	290,5	712	8,41	1.500	100,5	14,93	125,6
10	328	291,0	712	8,41	1.500	112,4	13,25	112,3
11	213	290,0	711	8,40	1.500	143,5	10,45	87,8
12	165	291,0	710	8,38	1.500	165,0	9,09	76,3
13	92	291,0	710	8,38	1.500	227,3	6,60	55,4
14	71	291,0	709	8,39	1.500	267,8	5,60	47,0
15	28,5	291,0	709	8,39	1.500	483	3,11	26,1
16	10	291,0	709	8,39	1.500	1025	1,46	12,1

CALIBRADO DIAFRAGMA N°2.

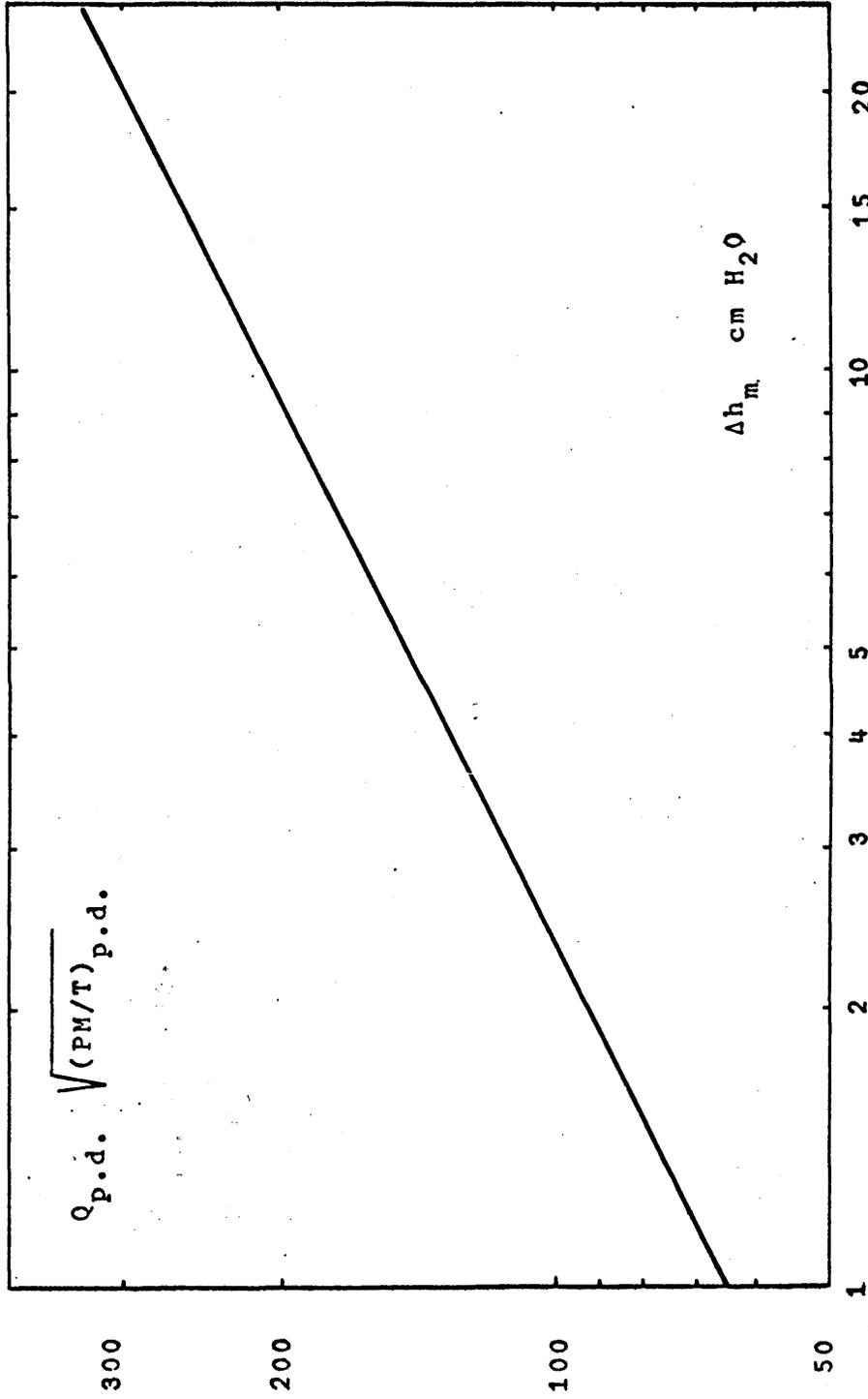


Fig.9.4

CALIBRADO DIAFRAGMA N°3

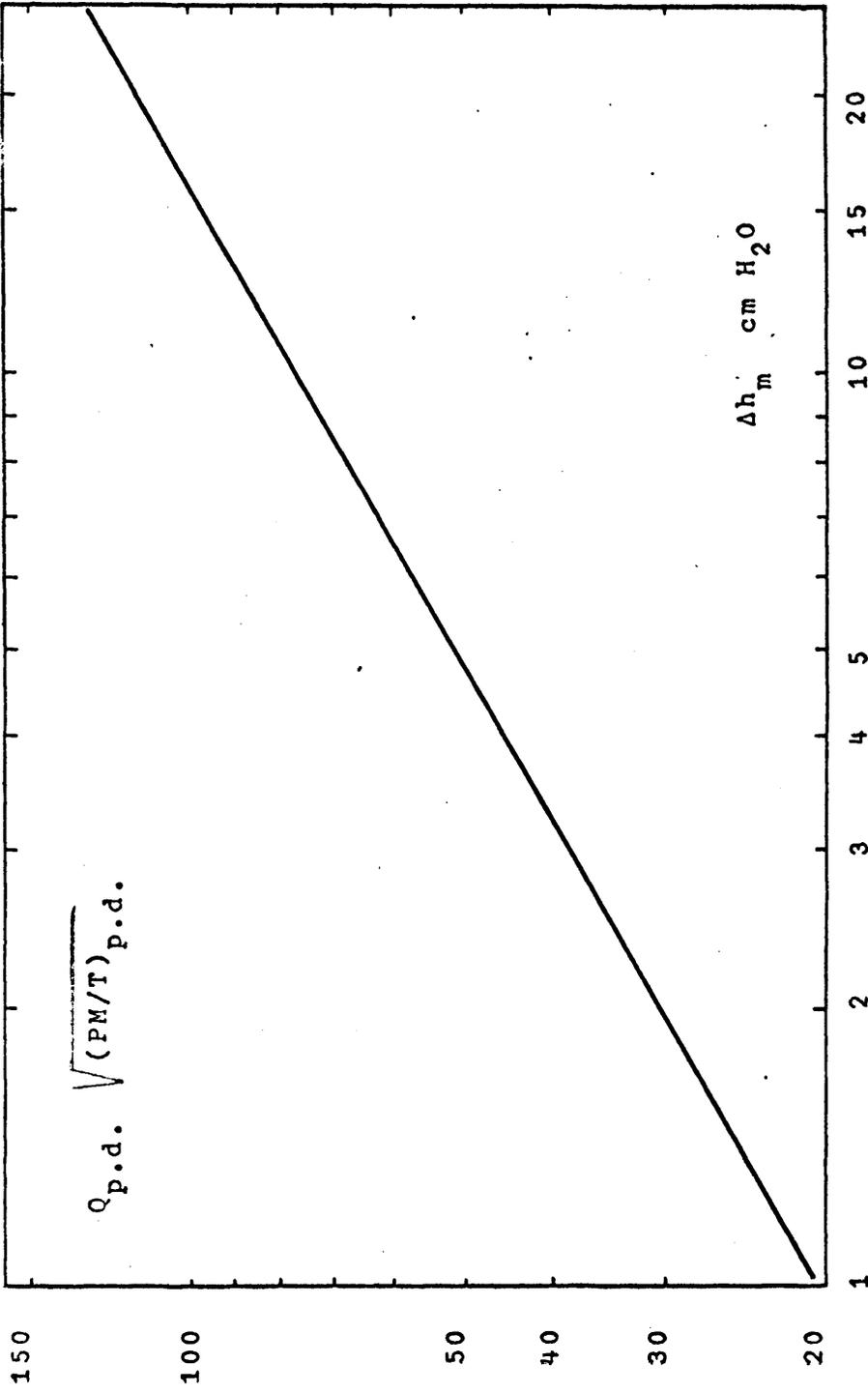


Fig. 95

CALIBRADO DIAFRAGMA Nº5

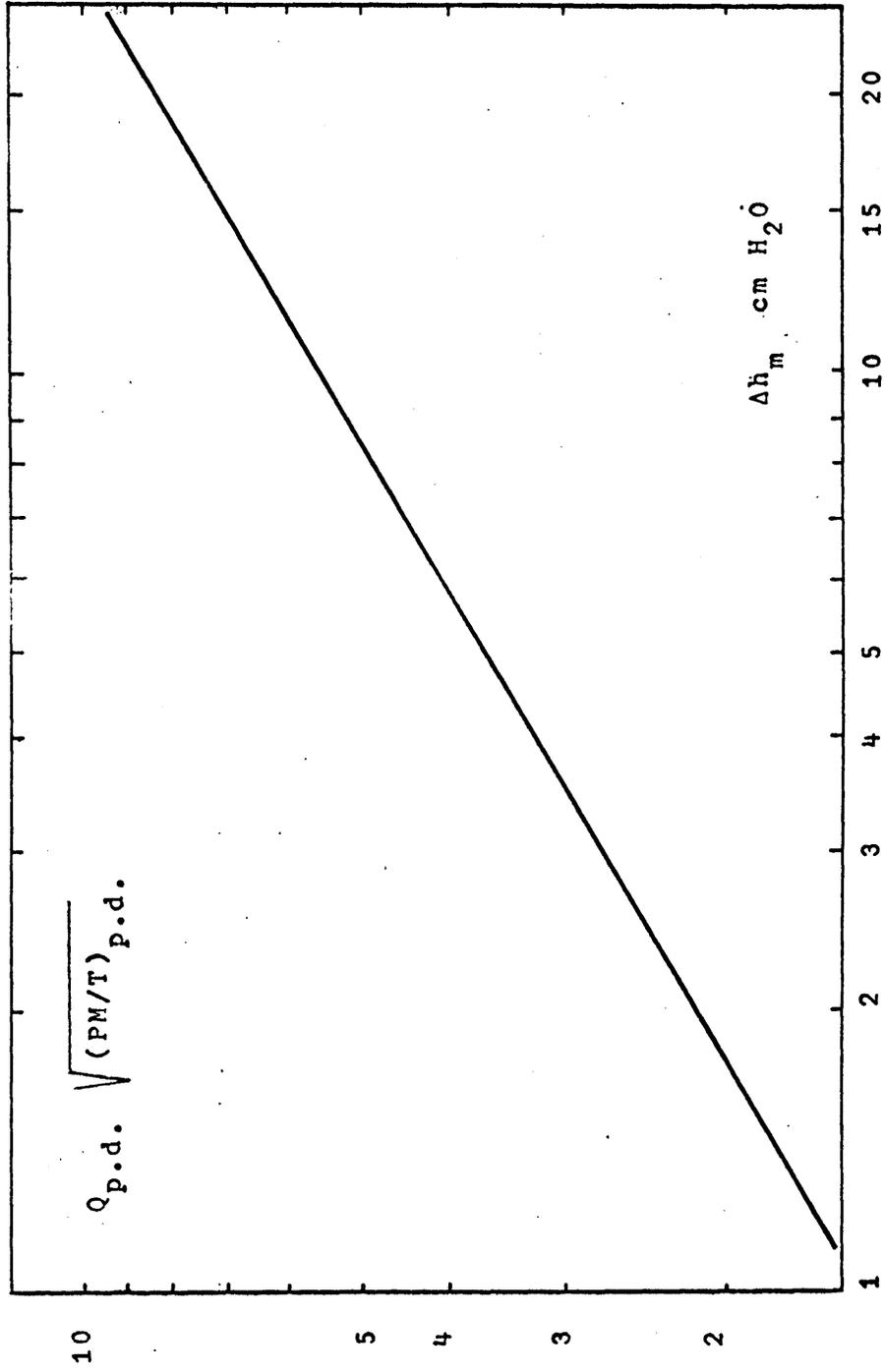


Fig.9.6

TABLA 9-4

Calibrado experimental del rotámetro para metanol

(25°C y 1 atm.)

Lectura escala	Volúmen c.c.	Tiempo seg.	Caudal de metanol mmoles/segundo .10 <sup>3</sup>
16	4	38,0	2,600
14	4	49,7	2,000
12	3	52,0	1,426
10	3	78,4	0,941
8	3	129,7	0,570
6	3	257,0	0,288
5	3	363,1	0,203
4	3	456,0	0,162
3,5	1,1	203,0	0,133
3	1,1	256,7	0,105
2,5	2	595,9	0,083
2	0,1	51,4	0,048

Lectura en  
la escala

10

Fig.9.7

CALIBRADO ROTAMETRO METANOL

25°C 1atm

5

Caudal de metanol, (mmoles/seg) $10^3$

1

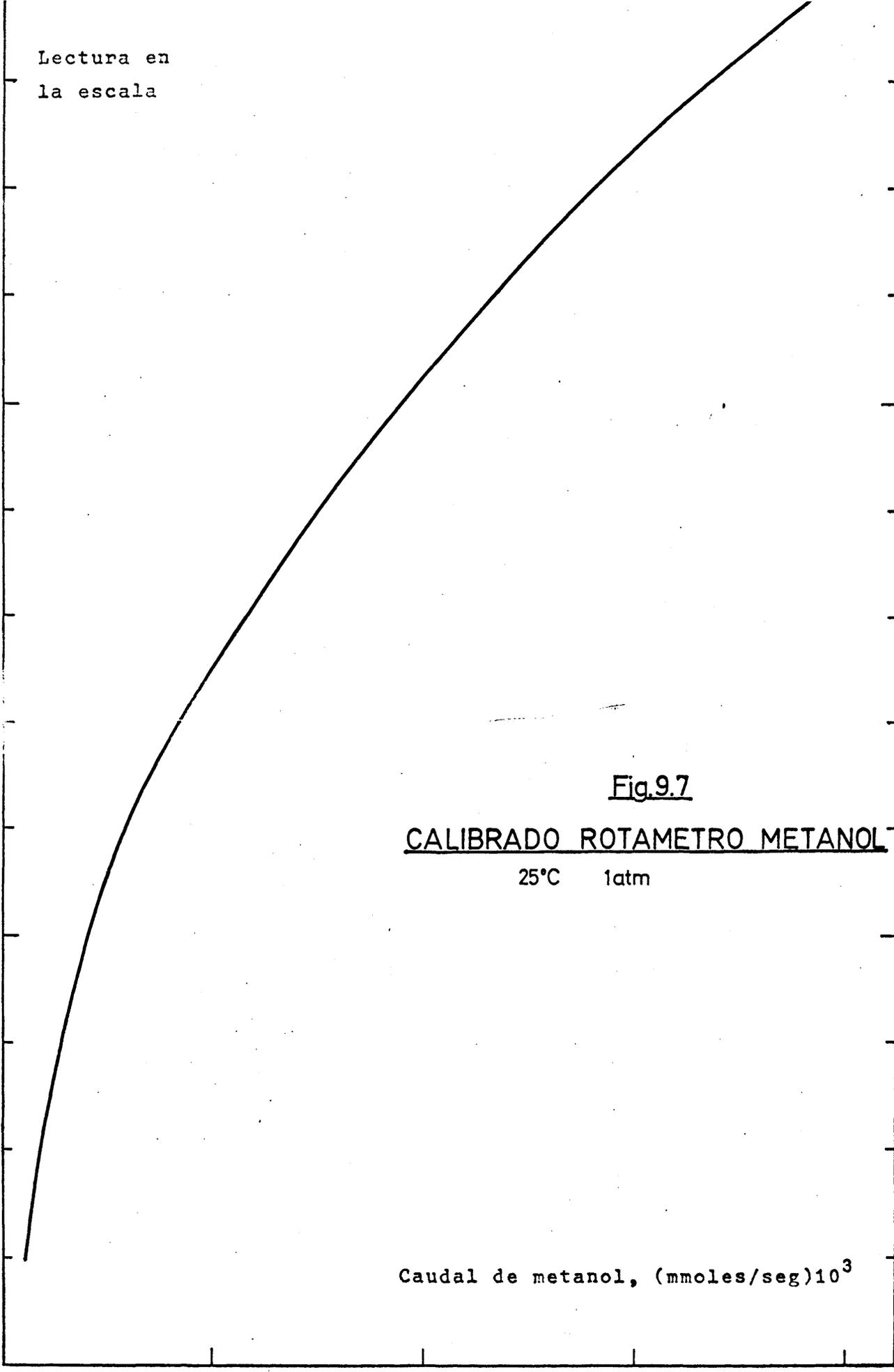
0

0,5

1,0

1,5

2,0



119

Se mantiene constante en todos los experimentos la temperatura del vaporizador (temperatura de ebullición del agua destilada a la presión ambiente,  $P_{atm}$ ). Y la altura inicial del p-tolueno de metilo en el vaporizador, también se mantiene constante, como la disminución de altura durante un experimento por el p-tolueno de metilo arrastrado es relativamente muy pequeña, puede suponerse que esto equivale a una constancia del factor  $c$ ). De esta forma, en principio, el único factor que controla la alimentación de p-tolueno de metilo es el caudal de aire primario.

Con objeto de poder realizar el planteamiento de los experimentos se ha calibrado el vaporizador en función del caudal de aire primario.

En la Tabla 9-5 se detallan los resultados obtenidos en el calibrado experimental del vaporizador de p-tolueno de metilo, que se han representado gráficamente en la Figura 9-8, dado que las condiciones post-diafragma varían muy poco, la representación se ha hecho frente a  $\left[ Q \sqrt{(PM/T)} \right]_{p.d.}$

#### 9.1.2.4 Regulación y medida de la temperatura

La regulación de la temperatura en los sistemas de calefacción se lleva a cabo regulando la intensidad de la corriente que pasa por el hilo de calefacción; (en el reactor y en la manta de calefacción del matraz de cabeza separable, que contiene el vaporizador, esta regulación se lleva a cabo con dos autotransformadores Variac, y en los sistemas de poco consumo mediante reostatos adecuados.

La medida de temperatura se efectúa con termómetros de mercurio de 0-400°C, excepto en el tubo de reacción que se verifica por termómetros de resistencia Pt-W-85 en vaina de vidrio. Este termómetro de resistencia es de dos circuitos, uno de los cuales va conectado a un regulador y el otro a un registrador. Ambos aparatos han sido suministrados por Fischer & Porter Ibérica. Inicialmente han sido calibrados con tres puntos fijos (puntos de fusión de: Bismuto 270°C; Plomo 327°C; y

Cinc - 419°C).

Con este control de la temperatura, las variaciones observadas en el lecho catalítico son de  $\pm 1,5^\circ\text{C}$  de la temperatura de trabajo.

TABLA 9-7

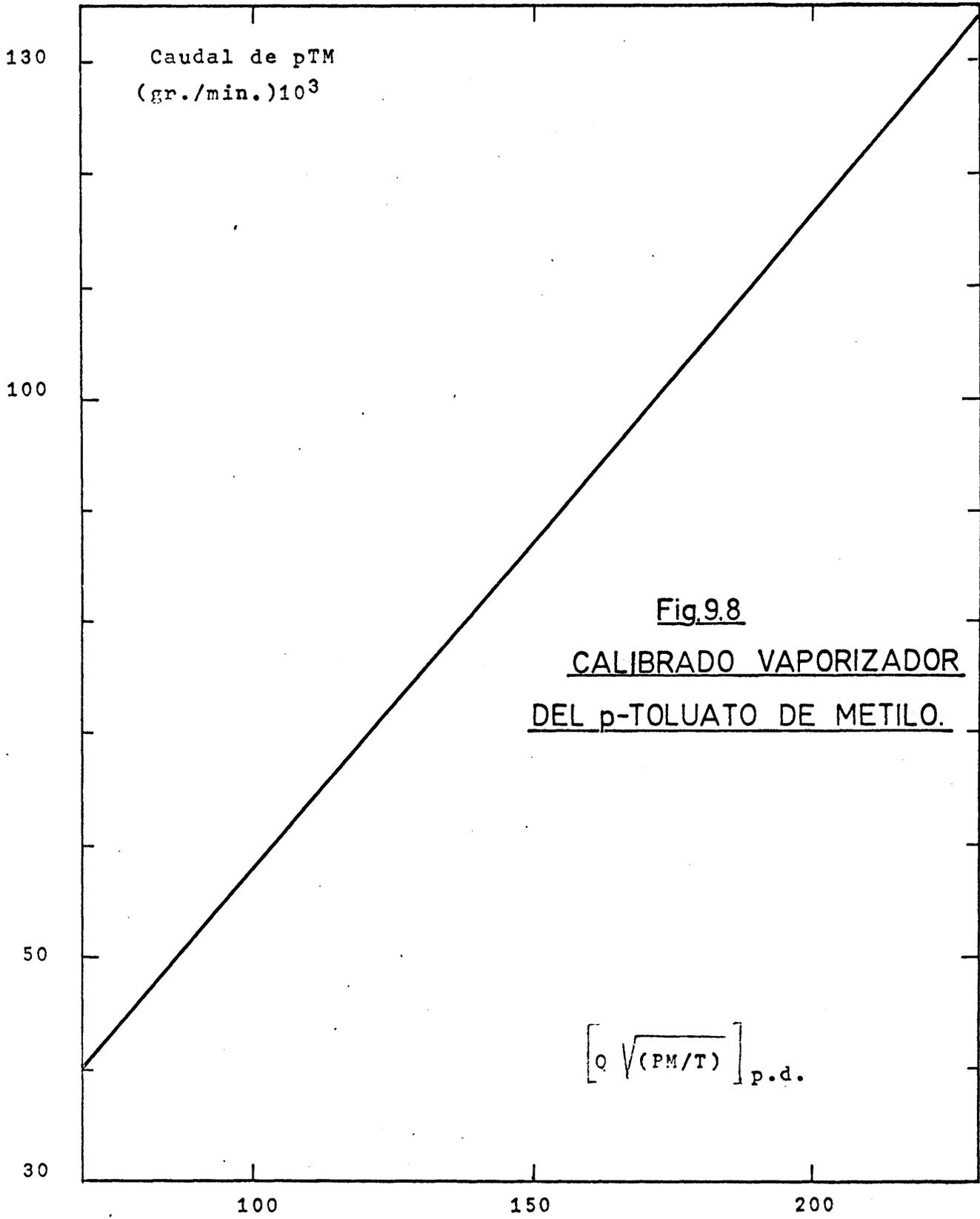
Calibrado vaporizador de p-toluoato de metilo

Agente de calefacción: agua destilada a ebullición a la presión ambiente

Presión en el vaporizador: 820 mm Hg

Altura inicial del p-toluoato de metilo en el vaporizador: 40 mm

$\Delta h$ mm $H_2O$	Diafragma N°	$\left[ C \sqrt{\frac{PM}{T}} \right]$ p.d.	$\Delta p$ gramos	$\theta$ minutos	$F_x$ gr/minuto
138	5	69,5	1,985	50	0,0397
177	5	80	2,315	50	0,0463
200	5	85	2,447	50	0,0490
215	5	88,5	4,900	90	0,0545
490	5	140	7,250	90	0,0805
135	2	218	6,330	50	0,1267



## 9.2 DETALLES DEL PROCEDIMIENTO

### 9.2.1 Preparación de catalizadores

#### a) Catalizador de deshidratación: silal

Este catalizador fue el empleado en los experimentos de esterificación.

Composición: silicato aluminico.

Preparación: Se mezclan las cantidades estequiométricas de sulfato aluminico y silicato sódico en forma de disoluciones acuosas. Se agita bien mecanicamente y lava el precipitado formado con agua destilada, hasta reacción negativa de sulfatos en las aguas de lavado. Se centrifuga el producto que se colocará en bandejas procurando separarlo para que no se forme una masa única. Se deja secar al aire. Por último se introduce en un secadero de bandejas a 70°C y a continuación se tamiza entre 80-100 mallas ASTM.

Activación: Calentando a 300°C y con vacío durante más de tres horas en estado fluidizado en el interior del reactor.

#### b) Catalizadores de oxidación

Se han preparado tres catalizadores que se designarán con la letra C y un número que indica el orden en que han sido ensayados:

##### b.1) Catalizador C-1

Composición: 57 % de  $\text{SiO}_2$   
33 % de  $\text{SO}_4\text{K}_2$   
10 % de  $\text{V}_2\text{O}_5$

Preparación: Se trata silicato potásico (obtenido tratando sílice con hidróxido potásico) con ácido sulfúrico del 98%,

provocando con ello la separación de la sílice. El pH se ajusta entre 8,5 y 9 agregando la cantidad necesaria de hidróxido amónico del 25%, y se evapora a sequedad en baño de agua. El producto obtenido se tritura y ramiza entre 60-200 mallas ASTM. De esta forma queda preparado el soporte, junto con el promotor sulfato potásico.

Por otra parte, se trata una suspensión de metavanadato amónico con  $SO_2$  (se acidula previamente con  $SO_4H_2$ ), hasta reducción completa a sulfato de vanadilo. La solución obtenida se vierte sobre el soporte antes preparado y se evapora a sequedad en el rotavapor.

Activación: En el reactor, en corriente de oxígeno, a  $400^\circ C$  durante 12 horas.

#### b.2) Catalizador C-2

Composición: 10 % de pentóxido de vanadio  
2 % de trióxido de molibdeno  
1,0 % de molibdato ferroso  
1,5 % de pentóxido de fósforo

y el resto hasta 100 % alúmina activada por lavado ácido.

Preparación: Se prepara una suspensión acuosa con 72,4 gr. de metavanadato amónico. Otra disolución de 14,2 gr. de molibdato amónico y otra de 5,8 gr. de molibdato ferroso (preparada in situ a partir de 5,85 gr. de molibdato amónico y 3,95 gr. de sulfato ferroso).

Se mezclan las tres disoluciones agitando continuamente y procurando que la cantidad de líquido oscile entre 150 y 200 cc.

Se añaden 50 cc. de amoniaco de  $24^\circ B\acute{e}$  y 11,6 gr. de ácido ortofosfórico previamente neutralizado a la fenolftaleina con amoniaco concentrado. Esta suspensión se homogeniza agitándola 15 minutos en el rotavapor y calentando un poco a baño ma-

ría pero aún sin hacer vacío.

A continuación se añaden los 500 gr. de soporte (alúmina activada por lavado ácido) y el conjunto se empieza a evaporar a vacío disponiendo el rotavapor en la posición 5 y calentando a baño maría.

La ebullición es tumultuosa, con bruscos desprendimientos de gases y es preciso vigilarla constantemente y regular la ebullición mediante el vacío del rotavapor.

Cuando en el matraz del rotavapor queda una pasta húmeda que ya permanece pegada a las paredes, se saca y se calienta en una cápsula de fondo plano en la estufa a 110°C durante 3 horas. El producto obtenido se tritura y tamiza.

Activación: Se realiza en el reactor a 350°C durante cuatro horas, en corriente de oxígeno, adquiere entonces un color verde oscuro.

### b.3) Catalizador C-3

10 % en peso de  $V_2O_5$  sobre alúmina. Técnica preparatoria similar a la del catalizador C-2.

### 9.2.2 Condiciones de fluidización

Se han realizado experimentos de fluidización con el catalizador silal y con el catalizador C-2, con objeto de determinar el caudal mínimo de fluidización para cada uno de ellos en función de las condiciones de reacción y para el diámetro de tubo empleado.

En la Tabla 9-6 se encuentran los valores de dos experimentos de fluidización, que se han representado en las figuras 9-9 y 9-10.

TABLA 9-6

Experimentos de fluidización

Catalizador silal		catalizador C-2	
Q cc./seg.	$\Delta h_m$ mm H <sub>2</sub> O	Q cc./seg.	$\Delta h_m$ mm H <sub>2</sub> O
8,0	35	6,3	20,0
9,8	44	11,9	38,0
11,4	46	18,8	61,0
21,2	47	25,6	85,5
22,9	47	31,0	99,0
25,6	48	41,7	102,0
28,1	48	49,3	102,0
31,2	50	65,5	103,0
36,3	50	33,2	98,0
40,6	51	36,0	102,0
52,1	53		
58,1	54		

# EXPERIMENTOS DE FLUIDIZACION.

CATALIZADOR C-2

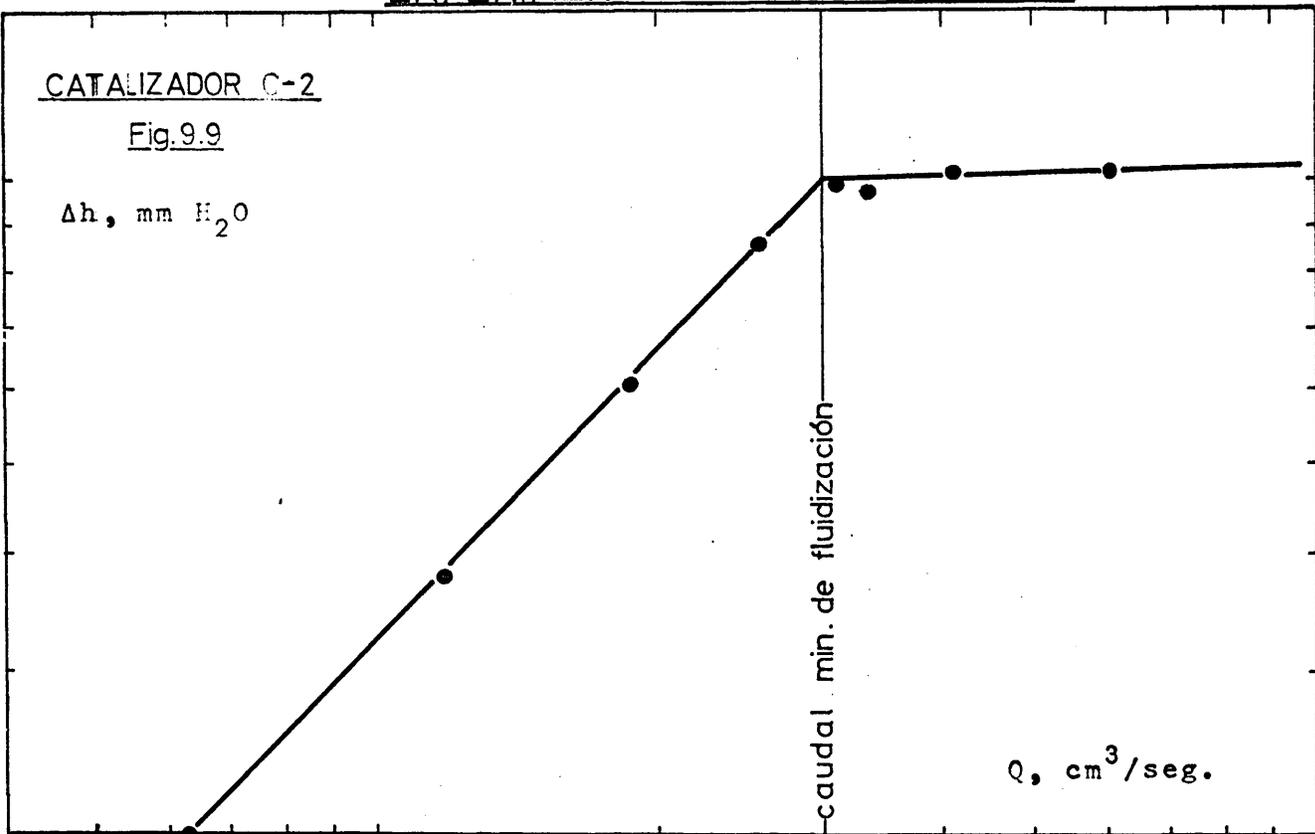
Fig.9.9

$\Delta h$ , mm H<sub>2</sub>O

5 10 20 30 40 50 100

Q, cm<sup>3</sup>/seg.

caudal min. de fluidización



CATALIZADOR SILAL

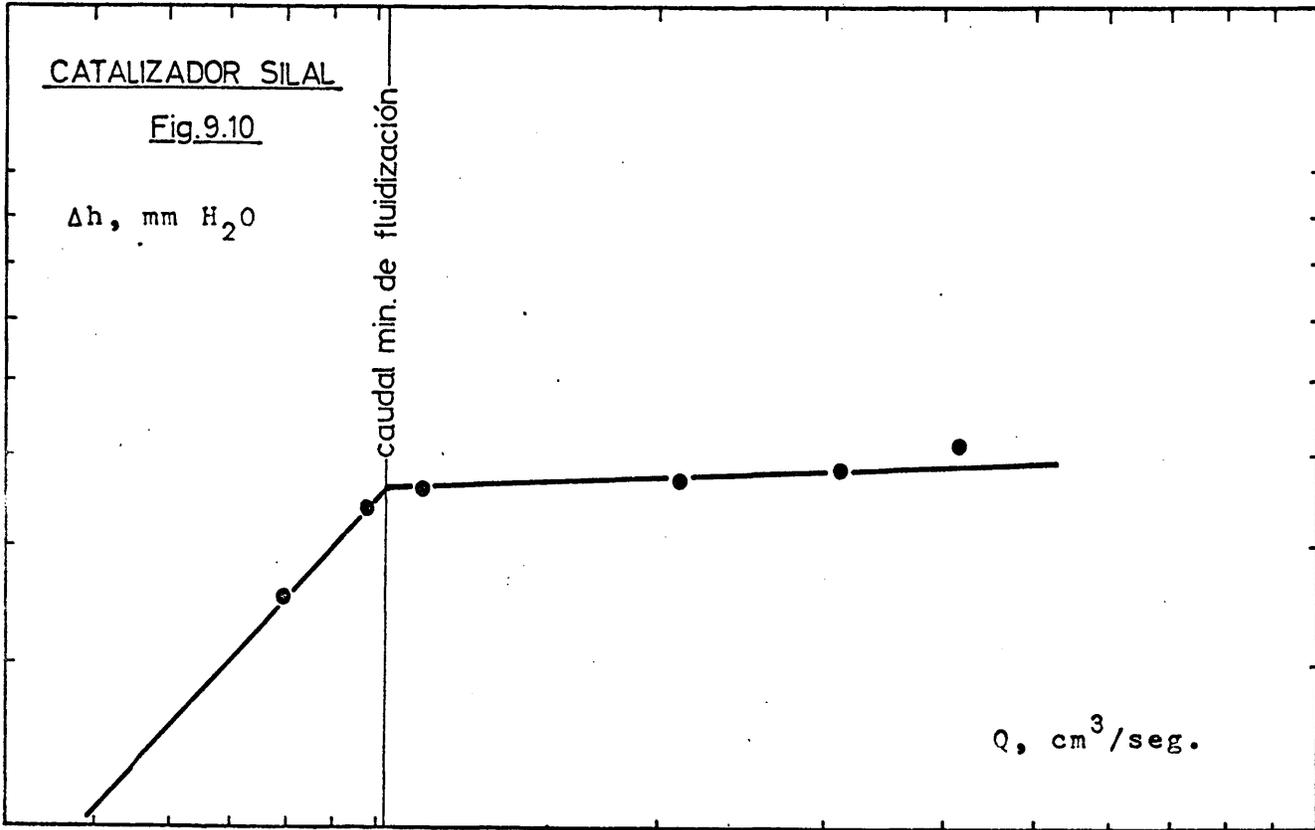
Fig.9.10

$\Delta h$ , mm H<sub>2</sub>O

5 10 20 50

Q, cm<sup>3</sup>/seg.

caudal min. de fluidización



La ecuación empírica (70),

$$Q_{mf} = 0,478 \frac{D_t^2 D_p^{1,82} \rho_s^{0,94}}{\mu^{0,88} \rho_f^{0,06}} \quad (9-3)$$

donde,  $D_t$  = diámetro del tubo en cm.

$D_p$  = diámetro de partícula en mm.

$\rho_f$  y  $\rho_s$  = densidad del sólido y del fluido gr/cc.

$\mu$  = viscosidad del fluido en c.p.

$Q_{mf}$  = caudal mínimo de fluidización en cc./seg.

resultó ajustarse muy bien a las determinaciones experimentales y por ello fue empleada para determinar el caudal mínimo de fluidización en las condiciones de reacción de cada experimento.

### 9.2.3 Métodos de análisis

#### A) Experimentos de esterificación.

La determinación cuantitativa de los productos de reacción exigía previamente la preparación de estos en una solución homogénea aforada. En la etapa de esterificación se empleó como solvente de los productos de reacción, el p-xileno, miscible con el metanol y buen disolvente del ácido p-toluico y de su éster metílico.

El análisis se realizó por cromatografía en fase gaseosa. Este método permitió detectar la presencia de un compuesto más volátil, que el metanol, que se identificó como éter dimetílico. Sin embargo no permitía la determinación del ácido p-toluico, pero el exceso de éste sin reaccionar se determinaba por balance de materiales.

La columna empleada fue la 42S-42.14 Catálogo Perkin-Elmer, con succinato de etilenglicol como fase estacionaria. Se utilizó el detector de ionización de un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer fraktometer F-6.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de empleo del cromatógrafo de gases se procedió a un calibrado del mismo con nuestras patrones cuidadosamente pesadas.

## B) Experimentos de oxidación.

Para el análisis de los productos de oxidación del p-tolurato de metilo se utilizarón las siguientes técnicas:

### 1) Espectros infrarrojos

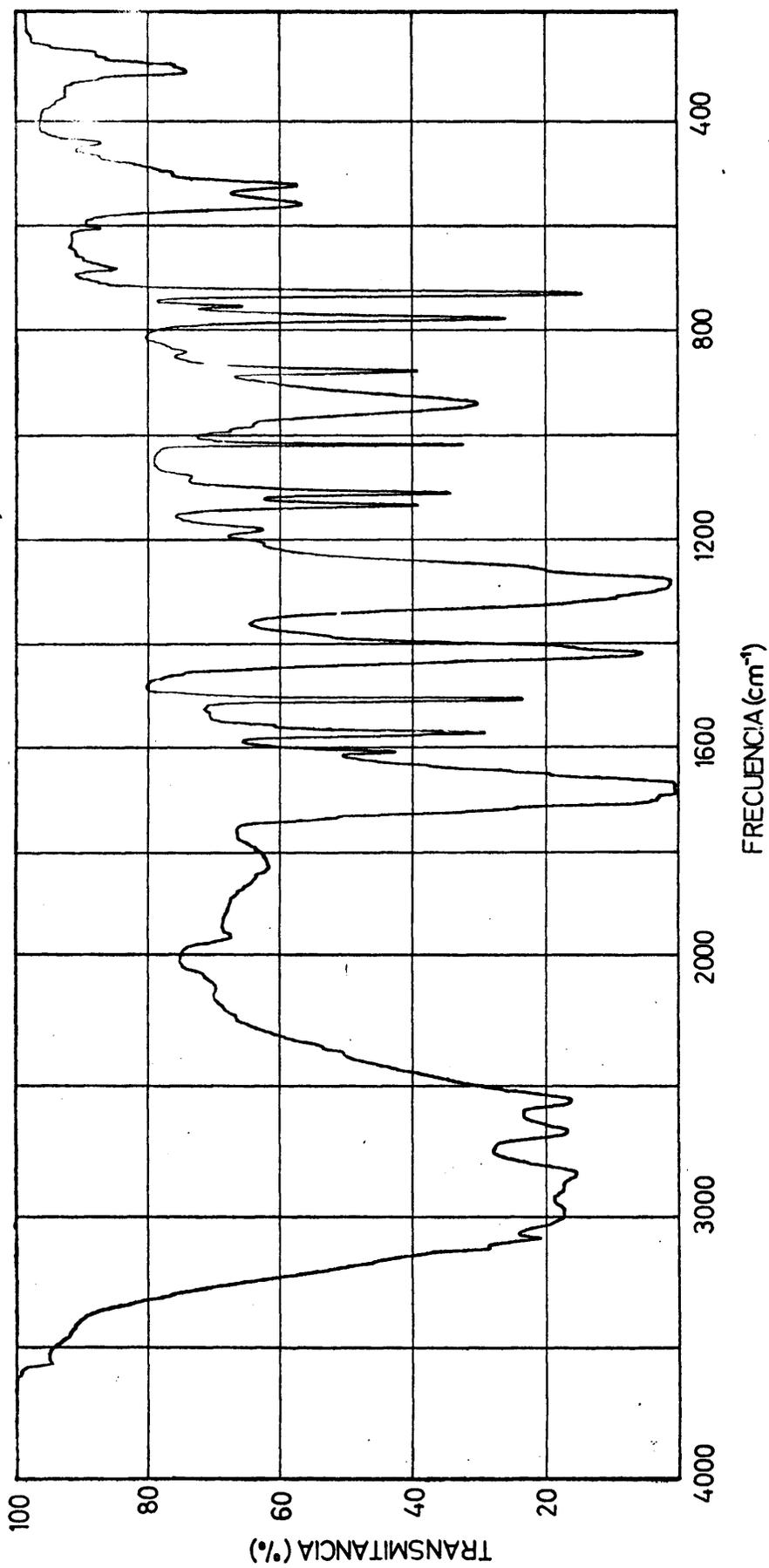
El producto sólido de un experimento de oxidación, se purificó para eliminar las trazas de p-quinona que lo coloreaban por disolución en NaOH 2N y posterior precipitación con exceso de ácido ClH 2N ; la disminución de peso experimentada en este proceso fue del 15%, y se obtuvo un producto blanco insoluble en agua.

El espectro infrarrojo de este producto, Figura 9-11, se ha comparado con el espectro infrarrojo del ácido tereftálico puro, Figura 9-12. Como puede verse ambos espectros coinciden prácticamente, aunque se presentan en el primero algunas bandas no atribuibles al ácido tereftálico, en la Tabla 9-7 se trata de justificar la presencia de estas bandas como pertenecientes a algunos de los productos en los cuales cabe pensar, de ella se deduce que las bandas a 1610, 1180, 840, 755 y 608  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser atribuidas al ácido p-toluico.

En resúmen, aunque no de una forma concluyente, se puede afirmar que el producto sólido de los experimentos de oxidación, con el catalizador C-2, por hidrólisis conduce fundamentalmente a ácido tereftálico; ya que el ácido p-toluico que lo impurifica procede de la hidrólisis del p-tolurato de metilo sin reaccionar.

### 2) Cromatografía en fase gaseosa

Para realizar el análisis por cromatografía en fase gaseosa era necesario poner a punto un método rápido y cómodo



Producto de oxidación.

Fig. 9.11

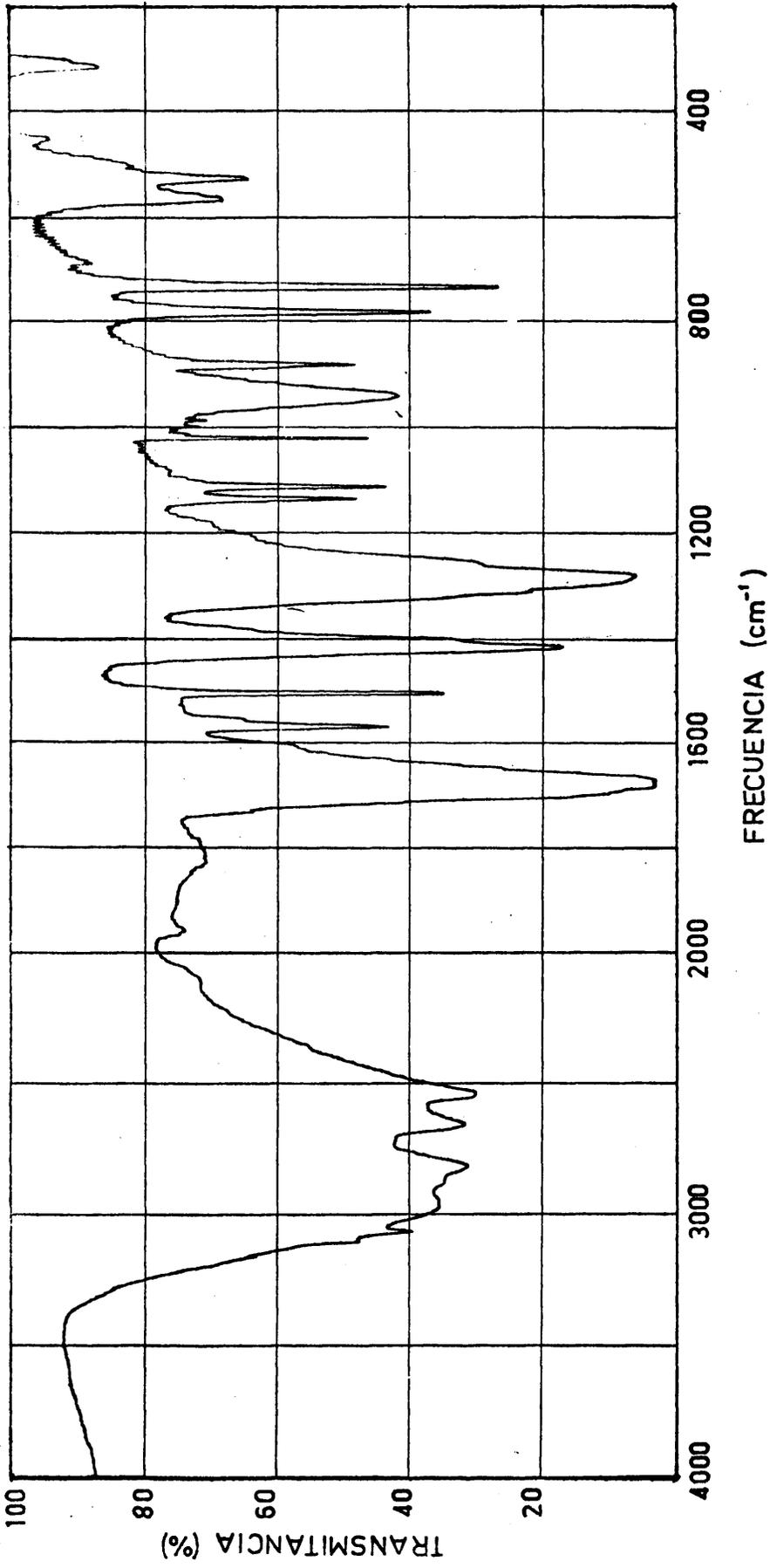


Fig. 9.12

Acido Tereftálico.

TABLA 9-7

Bandas del espectro de la Figura 9-11 no atribuibles al ácido tereftálico

Compuesto	Frecuencia $\text{cm}^{-1}$		
	3530	1610	1180 840 755 608
Anhídrido maleico	No	No	No No
Acido maleico	No	No	No No
p-Benzoquinona	No	No	No No
Tereftalato de dimetilo		No	No No
Acido p-toluico	~	Si	Si Si
C = O a 1660 $\text{cm}^{-2}$			Si Si
p-toluato de metilo	No	Si	Si Si
C = O a 1720 $\text{cm}^{-1}$			Si Si

de esterificar los ácidos, ya que estos muy fijos y polares no podían ser analizados por esta técnica. El método adoptado fue emplear una solución de trifluoruro de boro en metanol al 15% en peso (71).

La columna empleada fue la DC-550 (Perkin-Elmer) con aceite de silicona como fase estacionaria, y permitió separar los ésteres metílicos de los ácidos maleico, p-toluico y tereftálico.

Esta técnica analítica puso de manifiesto la presencia de trazas de p-aldehidobenzoato de metilo y anhídrido maleico, entre los productos de oxidación del p-toluato de metilo con el catalizador C-2.

Análisis cromatográficos de los productos de reacción antes y después de esterificar, pusieron de manifiesto que en el reactor se producía la hidrólisis del p-toluato de metilo.

Una vez conocidos los productos de reacción, para simplificar el análisis, se decidió determinar por este método, sólo el p-toluato de metilo, ya que la necesidad de esterificar los ácidos hacía muy engorrosa la determinación cuantitativa de los productos de reacción.

Los productos de reacción disueltos en piridina/agua 1/3 se aforaban a 500 cc., y de la solución, era analizado cuantitativamente el p-toluato de metilo por cromatografía en fase gaseosa, ya que se había preparado previamente un calibrado del cromatógrafo con muestras patrones cuidadosamente pesadas, Figura 9-13.

### 3) Valoraciones pH-métricas.

En una muestra de la solución aforada de los productos, puede valorarse pH-métricamente la acidez libre, (las trazas de p-quinona presente que colorean la solución aconsejan este método), que debe corresponder al monometil tereftalato más el ácido p-toluico.

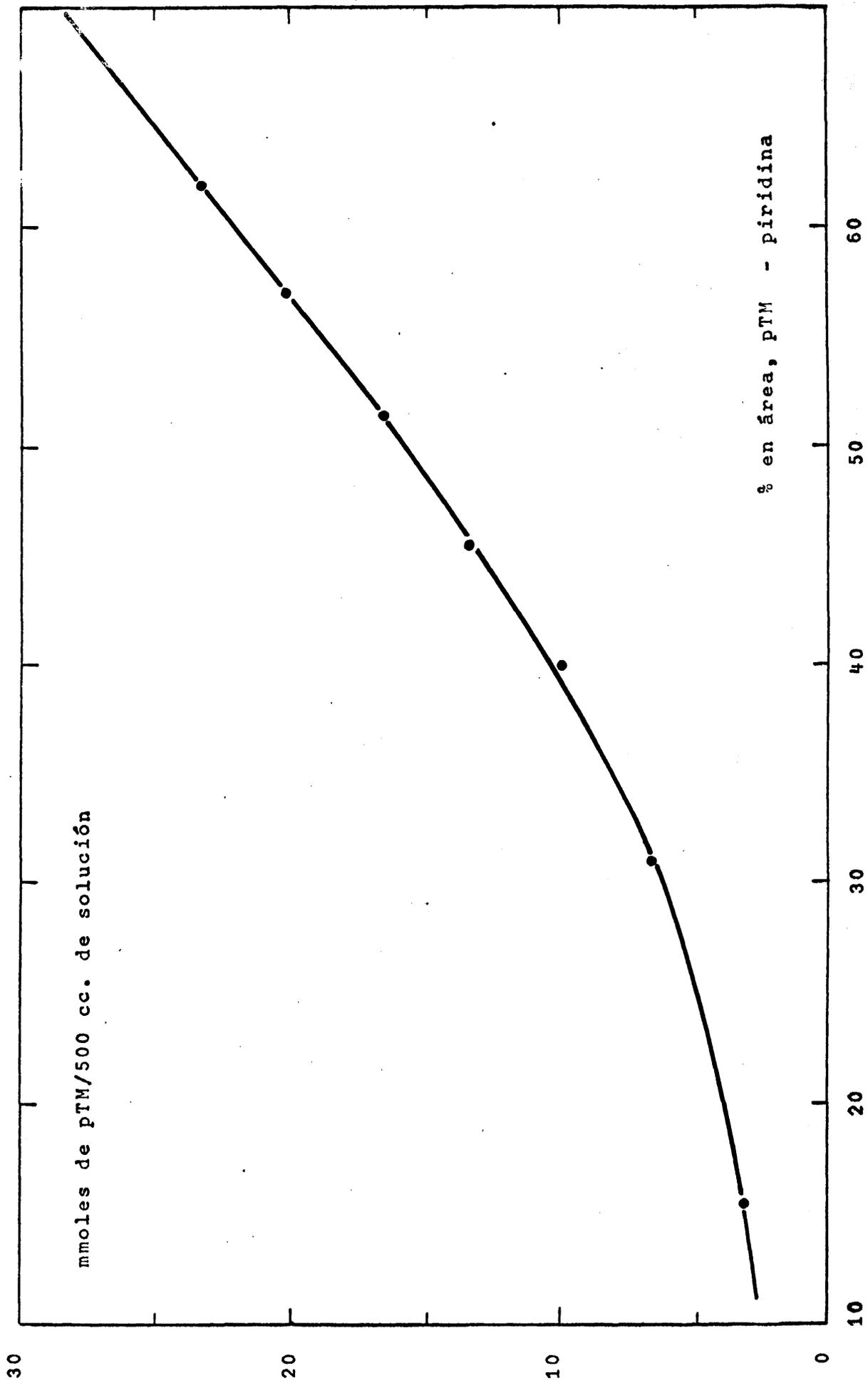


Fig.9.13

Otra muestra de la solución aforada de los productos de reacción se sometía a ebullición a reflujo durante dos horas con exceso de KOH en 1,2-propilenglicol; se consigue de esta forma hidrolizar los grupos ésteres presentes y valorando el exceso de alcalí determinar su concentración. El valor obtenido debe corresponder a la suma monometil tereftalato más p-toluato de metilo sin reaccionar.

El CO<sub>2</sub> recogido en la solución de NaOH 2N se determina por valoración pH-métrica con un ácido standard.

Estos resultados, completados por el balance de materiales o por el análisis del p-toluato de metilo sin reaccionar por cromatografía de gases, permitían determinar cuantitativamente todos los productos de reacción.

#### 9.2.4 Métodos de cálculo

Como ejemplo de los cálculos efectuados se detallan a continuación los realizados en el experimento B-28:

##### Datos experimentales

Temperatura reactor,	T <sub>R</sub>	= 200°C
Masa de catalizador,	M	= 280 gr.
Presión atmosférica,	P <sub>atm</sub>	= 712 mm Hg
Temperatura post-diafragma	T <sub>p.d.</sub>	= 27°C . . . 300°K
Presión post-diafragma	P <sub>p.d.</sub>	= 822 mm Hg

Lectura manómetro diferencial correspondiente al diafragma de aire primario,  $\Delta h_{m_1} = 18,5 \text{ cm H}_2\text{O}$

Lectura manómetro diferencial correspondiente al diafragma de aire secundario,  $\Delta h_{m_2} = 6,5 \text{ cm H}_2\text{O}$

Masa de p-TM alimentada,  $\Delta m = 2,325$  gr.

Duración del experimento,  $\theta = 50$  minutos

1) Cálculo del caudal de p-toluato de metilo

$$F_x = \frac{\Delta m}{(0,150)(\theta)} = \frac{2,325}{(0,150)(50)} = 0,310 \text{ mmoles/minuto}$$

2) Cálculo del caudal de aire

Mediante el calibrado del diafragma correspondiente, se obtienen a partir de la lectura del manómetro diferencial,  $\Delta h_m$ , el valor de

$$\left[ q \sqrt{(PM/T)} \right]_{p.d.}$$

Interesa conocer el valor del caudal másico de aire,  $F_A$ , que vendrá dado por

$$F_A = \left[ q \sqrt{PM/T} \right]_{p.d.} \cdot \left[ \sqrt{T/PM} \cdot P/RT \right]_{p.d.} \text{ mmoles/seg.}$$

Para simplificar estos cálculos, que han de hacerse en cada experimento, se han construido los ábacos de las Figuras 9-14 y 9-15.

A partir de los valores de  $P_{p.d.}$  y  $T_{p.d.}$ , se determina, mediante el nomograma de la Figura 9-14 el valor de

$$\left[ \sqrt{P/T} \right]_{p.d.} = 1,655$$

Con este valor en la representación de la Figura 9-15 utilizando la recta correspondiente al aire, se determina el factor,  $F_c = 4,93 \cdot 10^{-3}$ , por el que hay que multiplicar  $(q \sqrt{PM/T})_{p.d.}$  para obtener el caudal de aire en mmoles/seg.:

Aire primario. Diafragma n° 5 -  $\Delta h_{m_1} = 18,5$  cm  $H_2O$

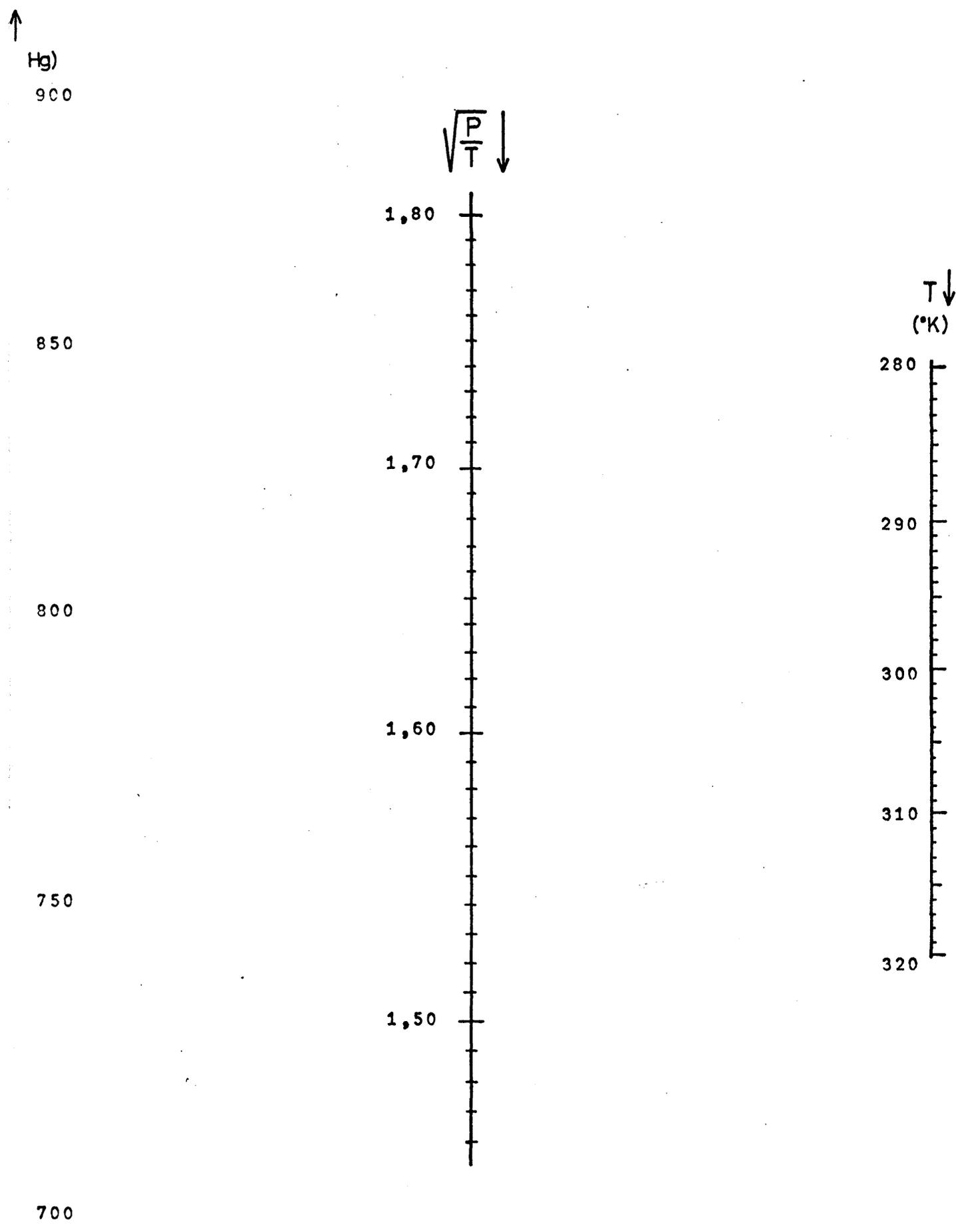


FIGURA 9-14

$$c = (1/R)\sqrt{P/TM}$$

0,0050

0,0045

1,7

1,4

1,5

1,6

$\sqrt{P/T}$

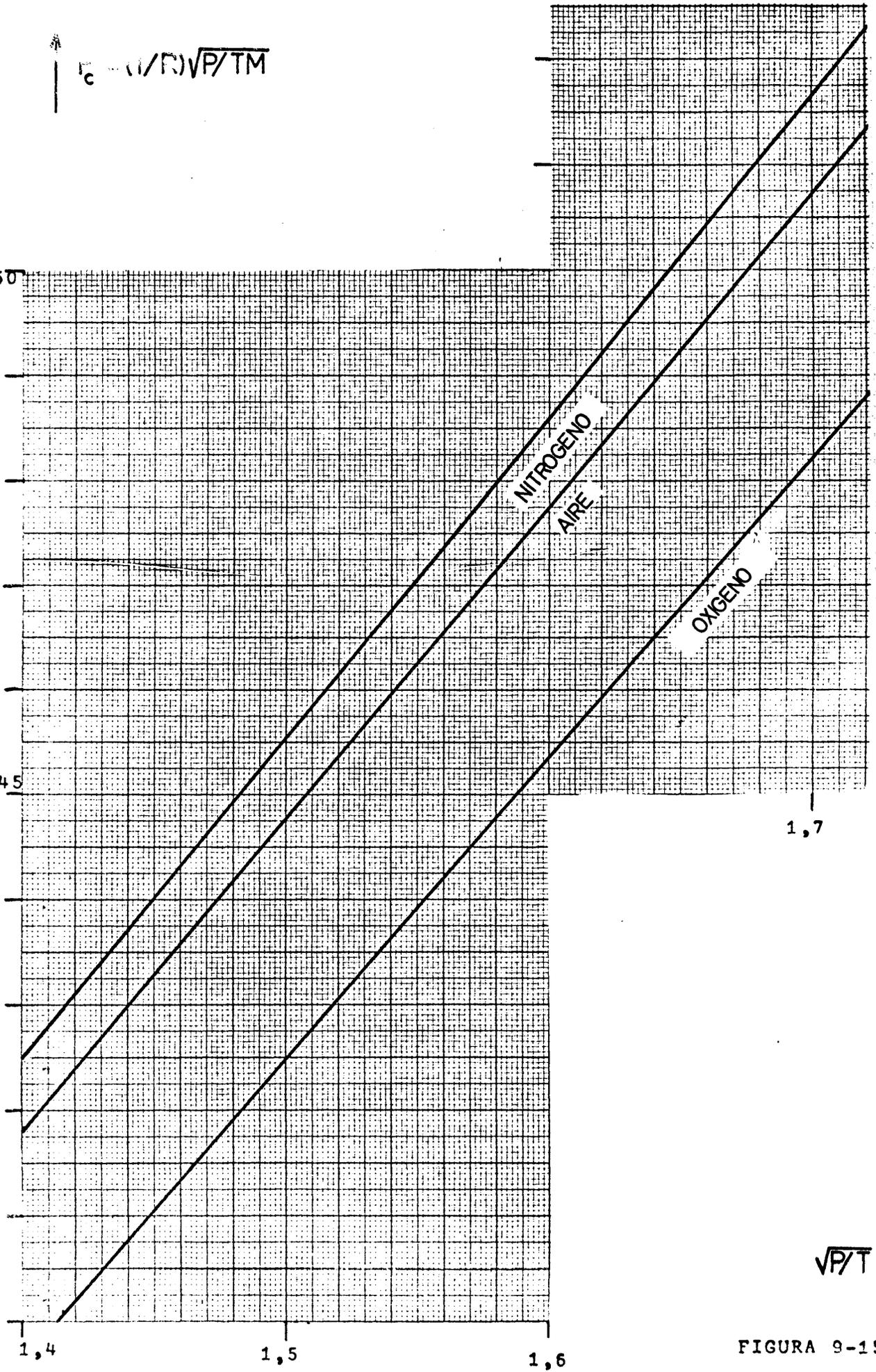


FIGURA 9-15

en la gráfica de calibrado correspondiente, se obtiene

$$\left[ q \sqrt{PM/T} \right]_{p.d.} = 80$$

Aire secundario. Diafragma nº 2 -  $\Delta h_{m2} = 6,5 \text{ cm H}_2\text{O}$

en la gráfica de calibrado correspondiente, se obtiene

$$\left[ q \sqrt{PM/T} \right]_{p.d.} = 168$$

Por tanto el caudal total de aire será

$$F_A = (168 + 80) 4,93 \cdot 10^{-3} = 1,228 \text{ mmoles/seg.}$$

$$\therefore 73,4 \text{ mmoles/minuto.}$$

### 3) Cálculo de la relación molar

El caudal de oxígeno será:

$$F_{O_2} = (73,4)(0,21) = 15,4 \text{ mmoles/minuto}$$

y la relación molar

$$O_2/pTM = 15,4/0,31 = 49,7$$

### 4) Cálculo de la relación M/F<sub>x</sub>

$$M/F_x = 280/0,31 = 903 \frac{\text{(gr. cat.) (minuto)}}{\text{(mmoles pTM)}}$$

Los resultados del análisis de los productos de reacción de este experimento han sido:

Valoración de grupos carboxilo - 4,70 miliequivalentes

Valoración de grupos éster - 13,53 miliequivalente

Valoración del CO<sub>2</sub> recogido - 10,70 milimoles

El total de p-toluate de metilo alimentado ha sido:

$$2,325/0,150 = 15,50 \text{ mmoles}$$

Por tanto, tenemos:

$$n'_s = (10,70/9) (1/15,50) = 0,077$$

$$n_u + n_v = 4,70/15,50 = 0,303$$

$$n_u + n_x = 13,53/15,50 = 0,873$$

$$n_x + n_u + n_v = 1 - 0,077 = 0,923$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones

$$n'_s = 0,077$$

$$n_x = 0,620$$

$$n_u = 0,253$$

$$n_v = 0,050$$

### 9.3 DISCUSION DE LOS RESULTADOS: ECUACIONES DE VELOCIDAD. TABLAS DE CALCULO.

#### 9.3.1 Precisión de los datos experimentales

- 1) Errores máximos en la determinación de los productos de reacción.

La exactitud de los métodos analíticos se comprobó con ensayos en blanco con cantidades conocidas de los productos. Los errores máximos obtenidos fueron:

- a) Análisis de grupos carboxilo por valoración pH-métrica  
error máximo - 1,2%

- b) Análisis de grupos éster por hidrólisis y valoración pH-métrica  
error máximo - 2,7%

- c) Análisis de ésteres por cromatografía de gases  
error máximo - 3,4%

- d) Análisis de  $\text{CO}_2$  disuelto en soluciones de NaOH en forma de  $\text{CO}_3^{=}$  por valoración pH-métrica  
error máximo - 4,0%

Por tanto, los errores máximo en la determinación de los productos de reacción, en los experimentos a 260 y 280°C, fueron:

anhídrido carbónico según d) :  $\epsilon_r = 4,0 \%$

monometil tereftalato según a) :  $\epsilon_r = 1,2 \%$

p-toluato de metilo según c) :  $\epsilon_r = 3,4 \%$

ó p-toluato de metilo según a) y b): Sean A los grupos carboxilos determinados por a) y B los grupos éster determinados por b), por mol de p-toluato de metilo alimentado; los moles de p-toluato de metilo sin reaccionar vendrán dados por B-2A (ver métodos de análisis). El error absoluto de este dato será la su-

ma de los errores absolutos de B y 2A:

$$0,027 B + 0,024 A < 0,027 (B+A),$$

y el error relativo vendrá dado por el cociente:

$$\epsilon_r < \frac{0,027 (B+A)}{(B-2A)} \cdot 100$$

El error relativo será tanto mayor cuanto mayor sea A y menor B. En el experimento de conversión máxima (A máximo v B mínimo) los valores obtenidos fueron:

$$A = 0,280$$

$$B = 1,245$$

con lo que el error relativo máximo en esta determinación será:

$$\epsilon_r < 0,027 \frac{1,525}{0,685} \cdot 100 = 6 \%$$

En estos experimentos el análisis se completaba con las etapas a), b) y d) ó con las etapas a), c) y d); pero en los experimentos a 300°C la presencia del ácido p-toluico complicaba el análisis obligando a utilizar las cuatro etapas a), b), c) y d) ó tres de ellas y el balance de materiales; ésto llevaba consigo un ligero aumento en los errores relativos máximos de determinación de los productos de reacción.

2) Error máximo en la determinación del p-toluato de metilo alimentado.

En esta determinación, que se hacía por diferencia de pesada del vaporizador, el error relativo será:

$$\epsilon_r = \frac{0,001 + 0,001}{2} \cdot 100 = 0,1\%$$

Puesto que se pesaba el vaporizador antes y después, en una balanza de precisión Mettler B, con tres cifras decimales exactas, y la cantidad de p-tolúato de metilo alimentado por experimento fue siempre superior a 2 gramos. La balanza Mettler hubiera permitido obtener cuatro cifras decimales exactas, pero si se tiene en cuenta que el vaporizador se une a la base del reactor por una rótula que era necesario engrasar, aun cuando después del experimento se limpiaba cuidadosamente la rótula, esto hacía insegura la cuarta cifra decimal.

3) Errores máximos en el cálculo de los rendimientos.

Los rendimientos se calculan como cociente de los moles de producto analizados por los moles de p-tolúato de metilo alimentados, por tanto los errores relativos máximos serán:

Anhídrido carbónico	-	$\epsilon_r = 4,0 + 0,1 = 4,1 \%$
Monometil tereftalato	-	$\epsilon_r = 1,2 + 0,1 = 1,3 \%$
p-tolúato de metilo	-	$\epsilon_r = 3,4 + 0,1 = 3,5 \%$

4) Error máximo en el cálculo de la relación  $M/F_x$ .

La masa de catalizador se determinó cometiendo un error absoluto máximo de 0,5 gramos, antes y después de realizar un experimento, coincidiendo siempre ambas pesadas. La masa mínima de catalizador empleada fue 50 gramos, por tanto el error relativo máximo en esta determinación fue:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{0,5}{50} \cdot 100 = 1\%$$

Teniendo en cuenta además el error relativo máximo cometido en la determinación del caudal de p-tolúato de metilo 0,1%, el correspondiente a la relación  $M/F_x$  será:

$$\epsilon_r = 1,0 + 0,1 = 1,1\%$$

- 5) Error máximo en el cálculo de la relación molar  $O_2/p$ -toluato de metilo.

Suponiendo que el error relativo máximo cometido en el cálculo del caudal de oxígeno era de  $\pm 2\%$ , ya que los caudales de aire se midieron con diafragmas calibrados experimentalmente; el error cometido en el cálculo de la relación molar será:

$$\epsilon_r = 2,0 + 0,1 = 2,1\%$$

- 6) Error máximo en la determinación de la temperatura del lecho catalítico.

La temperatura del lecho catalítico se medía con un termómetro de resistencia cada 80 segundos en un registrador. En este caso el error cometido es debido no a la inexactitud de la medida, sino a la inevitable variación de la temperatura en el lecho catalítico. La oscilación de la temperatura del reactor era  $\pm 1,5^\circ C$ , en todos los experimentos.

### 9.3.2 Tratamiento cinético de las reacciones entre gases catalizados por sólidos: Catálisis heterogénea

Dada la complejidad de los sistemas catalíticos fluido-sólido, los tratamientos teóricos incluyen determinados postulados, algunos de los cuales son discutibles. De acuerdo con las ideas de Langmuir-Hinshelwood (72) (73), la acción del catalizador consiste en la adsorción química de uno o más reaccionantes sobre su superficie lo que se traduce en una disminución de la energía de activación necesaria para que la reacción tenga lugar, y por tanto esta se verifica entre moléculas quimiadsorbidas y moléculas en fase gaseosa o entre moléculas quimiadsorbidas.

De acuerdo con estas ideas, han de tener lugar las siguientes etapas en el desarrollo de la reacción:

- a) Transporte de los reaccionantes desde la fase fluida a la interfase fluido-sólido.

- b) Adsorción química de uno o más reaccionantes sobre la superficie del sólido.
- c) Reacción en la superficie del catalizador sólido.
- d) Desadsorción química de uno o más productos.
- e) Transporte de los productos de reacción desde la interfase fluido-sólido al seno del fluido.

Con catalizadores porosos, la difusión de los reaccionantes a través de los poros del catalizador para alcanzar la superficie interna de éste y la difusión en sentido inverso de los productos, han de considerarse como etapas en parte en serie, en parte en paralelo con las a) y e). Convencionalmente estos casos son tratados basando la velocidad de reacción en la superficie total del catalizador (interna mas externa) e introduciendo un factor de efectividad de la superficie del catalizador que tiene en cuenta la resistencia adicional por difusión a través de los poros para aquellas moléculas que reaccionen en la superficie interna del catalizador.

Las cinco etapas indicadas antes, tienen lugar en serie. por tanto bajo condiciones estacionarias, la velocidad de todas las etapas individuales será la misma. A cada una de estas etapas, se puede asociar un concepto de resistencia, de forma que para una velocidad dada, la fuerza impulsora a través de cada una de ellas será proporcional a su resistencia. Esta fuerza impulsora viene medida por la distancia al equilibrio.

Las etapas a) y e) suponen mecanismos físicos de transporte de materia, mientras que las etapas b), c) y d) implican cambios químicos ya que suponen siempre o una alteración o una reordenación de los enlaces químicos: estas últimas se denominarán etapas superficiales.

### 9.3.2.1 Etapas de transferencia de materia

El transporte de los reaccionantes y de los productos, a y desde la superficie del catalizador tiene lugar por los mecanismos de difusión molecular y turbulenta. Cuando la velocidad del fluido con respecto al sólido es grande, la difusión molecular influye muy poco en la velocidad de transferencia de materia. Esta es la situación usual en los reactores tubulares de lecho fijo y en menor grado en los de lecho fluidizado, pero en los reactores tipo tanque, sin agitación o con agitación insuficiente la difusión molecular puede ser el mecanismo de transporte de materia predominante.

La velocidad de transferencia de materia desde la fase fluida (particularizando para una fase gaseosa) a la superficie del sólido viene dada por la expresión:

$$N = k_g a (p_g - p_i) \quad (9-6)$$

donde: N    velocidad de transferencia de materia,  
          moles/(hr)(gr. de catalizador)

k<sub>g</sub>    coeficiente de transferencia de materia,  
          moles/(hr)(atm)(cm<sup>2</sup>)

a      área externa del catalizador por unidad de masa,  
          cm<sup>2</sup>/(gr. de catalizador)

p<sub>g</sub>    presión parcial del reaccionante en la fase gaseosa,  
          (atm.)

p<sub>i</sub>    presión parcial del reaccionante en la interfase  
          gas-sólido, (atm.)

### 9.3.2.2 Etapas superficiales

A) Adsorción química.

Para el mecanismo de la adsorción química Langmuir(73) desarrolló la siguiente teoría:

1) Supóngase un gas A en contacto con la superficie de un sólido a una temperatura constante T. Sea  $p_{A_i}$  la presión parcial de A en la interfase gas-sólido y  $\sigma_A$  la fracción de superficie cubierta con el gas adsorbido, entonces  $(1 - \sigma_A)$  será la fracción de superficie libre, referidas ambas fracciones a la superficie total útil para la adsorción del gas.

La velocidad de adsorción del gas  $V_a$  sobre la superficie será proporcional a la presión parcial del gas en la interfase gas-sólido y a la fracción de superficie libre:

$$V_a = k_a \cdot p_{A_i} (1 - \sigma_A)$$

y la velocidad de desadsorción  $V_d$  será proporcional a la fracción de superficie cubierta con el gas adsorbido

$$V_d = k'_a \sigma_A$$

El equilibrio se establece cuando la velocidad de adsorción del gas  $V_a$  sobre la superficie es igual a la velocidad de desadsorción  $V_d$  desde la misma.

$$k_a p_{A_i} (1 - \sigma_A) = k'_a \sigma_A$$

$$K_a = k_a/k'_a = \left[ \frac{\sigma_A}{p_{A_i}(1 - \sigma_A)} \right] \text{ en el equilibrio}$$

Siendo  $K_a$  la constante del equilibrio de adsorción correspondiente al proceso



representando por A una molécula del gas y por s uno de los centros activos del catalizador.

Antes de alcanzar el equilibrio, la velocidad neta de adsorción vendrá dada por:

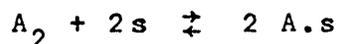
$$V = V_a - V_d = k_a \left[ p_{A_i} (1 - \sigma_A) - \frac{1}{K_a} \sigma_A \right] \quad (9-7)$$

y la fracción de superficie cubierta por el gas adsorbido una vez alcanzado el equilibrio:

$$\sigma_A = \left[ \frac{(K_a p_{A_i})}{(1 + K_a p_{A_i})} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-8)$$

Para otros casos puede seguirse el tratamiento de una forma completamente análoga, llegándose a las siguientes ecuaciones:

2) Gas formado por moléculas diatómicas que se disocian al adsorberse



$$\vec{V} = k_a \left[ p_{A_{2i}} (1 - \sigma_A)^2 - (1/K_a) \sigma_A^2 \right] \quad (9-9)$$

$$\sigma_A = \left[ \frac{(K_a p_{A_{2i}})^{1/2}}{1 + (K_a p_{A_{2i}})^{1/2}} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-10)$$

3) Adsorción simultánea de dos gases A y B



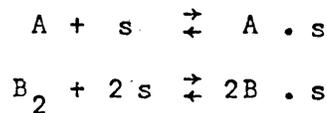
$$\vec{V}_A = k_{aA} \left[ p_{A_i} (1 - \sigma_A - \sigma_B) - (1/K_{aA}) \sigma_A \right] \quad (9-11)$$

$$\vec{V}_B = k_{aB} \left[ p_{B_i} (1 - \sigma_A - \sigma_B) - (1/K_{aB}) \sigma_B \right] \quad (9-12)$$

$$\sigma_A = \left[ \frac{K_{aA} P_{Ai}}{1 + K_{aA} P_{Ai} + K_{aB} P_{Bi}} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-13)$$

$$\sigma_B = \left[ \frac{K_{aB} P_{Bi}}{1 + K_{aA} P_{Ai} + K_{aB} P_{Bi}} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-14)$$

4) Adsorción simultanea de dos gases A y B, uno de los cuales, B, está constituido por moléculas diatómicas que se disocian al adsorberse:



$$\vec{V}_A = k_{aA} \left[ P_{Ai} (1 - \sigma_A - \sigma_B) - \frac{1}{K_{aA}} \sigma_A \right] \quad (9-15)$$

$$\vec{V}_B = k_{aB} \left[ P_{B_{2i}} (1 - \sigma_A - \sigma_B)^2 - \frac{1}{K_{aB}} \sigma_B^2 \right] \quad (9-16)$$

$$\sigma_A = \left[ \frac{K_{aA} P_{Ai}}{1 + K_{aA} P_{Ai} + (K_{aB} P_{B_{2i}})^{1/2}} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-17)$$

$$\sigma_B = \left[ \frac{(K_{aB} P_{B_{2i}})^{1/2}}{1 + K_{aA} P_{Ai} + (K_{aB} P_{B_{2i}})^{1/2}} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-18)$$

B) Reacción superficial.

La ecuación de velocidad y la ecuación de equilibrio para la reacción superficial se obtienen admitiendo que pueden expresarse como una reacción de orden sencillo de acuerdo con la forma de esta etapa en el mecanismo supuesto.

Ejemplo:

1) Sea la reacción



Son posibles tres mecanismos para esta reacción catalizada por un sólido:

- $\alpha_1$  A adsorbido reacciona con B adsorbido
- $\beta_1$  A en fase gaseosa reacciona con B adsorbido
- $\gamma_1$  A adsorbido reacciona con B en fase gaseosa

Mecanismo  $\alpha_1$

Expresión de la reacción superficial



ecuación de velocidad

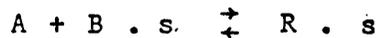
$$r = k_s \left[ \sigma_A \sigma_B - \frac{1}{K_s} \sigma_R (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_R) \right] \quad (9-19)$$

ecuación de equilibrio

$$K_s = \left[ \frac{\sigma_R (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_R)}{\sigma_A \sigma_B} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-20)$$

Mecanismo  $\beta_1$

Expresión de la reacción superficial

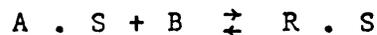


$$r = k_s \left[ \sigma_B P_{A_i} - \frac{1}{K_s} \sigma_R \right] \quad (9-21)$$

$$K_S = \left[ \frac{\sigma_R}{\sigma_{BPA_i}} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-22)$$

Mecanismo  $\gamma_1$

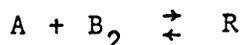
Expresión de la reacción superficial



$$r = k_s \left[ \sigma_{APB_i} - \frac{1}{K_S} \sigma_R \right] \quad (9-23)$$

$$K_S = \left[ \frac{\sigma_R}{\sigma_{APB_i}} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-24)$$

2) Sea la reacción



Mecanismos posibles

- $\alpha_2$  A adsorbido reacciona con  $B_2$  adsorbido con disociación
- $\beta_2$  A en fase gaseosa reacciona con  $B_2$  adsorbido con disociación
- $\gamma_2$  A adsorbido reacciona con  $B_2$  en fase gaseosa

Si  $B_2$  se adsorbe sin disociarse se reduce al ejemplo

1).

Mecanismo  $\alpha_2$

Expresión de la reacción superficial

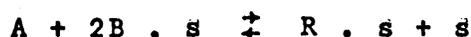


$$r = k_s \left[ \sigma_A \cdot \sigma_B^2 - \frac{1}{K_s} \sigma_R (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_R)^2 \right] \quad (9-25)$$

$$K_s = \left[ \frac{\sigma_R (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_R)^2}{\sigma_A \sigma_B^2} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-26)$$

Mecanismo  $\beta_2$

Expresión de la reacción superficial



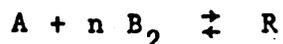
$$r = k_s \left[ P_{A_i} \sigma_B^2 - \frac{1}{K_s} \sigma_R (1 - \sigma_B - \sigma_R) \right] \quad (9-27)$$

$$K_s = \left[ \frac{\sigma_R (1 - \sigma_B - \sigma_R)}{P_{A_i} \sigma_B^2} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-28)$$

Mecanismo  $\gamma_2$

Se reduce al mecanismo  $\gamma_1$

3) Sea la reacción



Mecanismos posibles

- $\alpha_3$  A adsorbido reacciona con  $B_2$  adsorbido con disociación
- $\alpha'_3$  A adsorbido reacciona con  $B_2$  adsorbido molecularmente
- $\beta_3$  A en fase gaseosa reacciona con  $B_2$  adsorbido con disociación
- $\beta'_3$  A en fase gaseosa reacciona con  $B_2$  adsorbido molecularmente
- $\gamma_3$  A adsorbido reacciona con  $B_2$  en fase gaseosa

Mecanismo  $\alpha_3$

Expresión de la reacción superficial



$$r = k_s \left[ \sigma_A \sigma_B^{2n} - \frac{1}{K_s} \sigma_R (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_R)^{2n} \right] \quad (9-29)$$

$$K_s = \left[ \frac{\sigma_R (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_R)^{2n}}{\sigma_A \sigma_B^{2n}} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-30)$$

Mecanismo  $\alpha'_3$

Expresión de la reacción superficial



$$r = k_s \left[ \sigma_A \sigma_{B_2}^n - \frac{1}{K_s} \sigma_R (1 - \sigma_A - \sigma_{B_2} - \sigma_R)^n \right] \quad (9-31)$$

$$K_s = \left[ \frac{\sigma_R (1 - \sigma_A - \sigma_{B_2} - \sigma_R)^n}{\sigma_A \sigma_{B_2}^n} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-32)$$

Mecanismo  $\beta_3$

Expresión de la reacción superficial



$$r = k_s \left[ p_{A_i} \sigma_B^{2n} - \frac{1}{K_s} \sigma_R (1 - \sigma_B - \sigma_R)^{2n - 1} \right] \quad (9-33)$$

$$K_s = \left[ \frac{\sigma_R (1 - \sigma_B - \sigma_R)^{2n - 1}}{p_{A_i} \sigma_B^{2n}} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-34)$$

Mecanismo  $\beta'_3$

Expresión de la reacción superficial

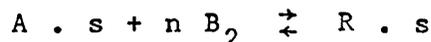


$$r = k_s \left[ p_{A_i} \sigma_{B_2}^n - \frac{1}{K_s} \sigma_R (1 - \sigma_{B_2} - \sigma_R)^{n-1} \right] \quad (9-35)$$

$$K_s = \left[ \frac{\sigma_R (1 - \sigma_{B_2} - \sigma_R)^{n-1}}{p_{A_i} \sigma_{B_2}^n} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-36)$$

Mecanismo  $\gamma_3$

Expresión de la reacción superficial



$$r = k_s \left[ \sigma_A p_{B_{2i}}^n - \frac{1}{K_s} \sigma_R \right] \quad (9-37)$$

$$K_s = \left[ \frac{\sigma_R}{\sigma_A p_{B_{2i}}^n} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-38)$$

9.3.2.3 Expresiones de la velocidad global de reacción

Si mediante las ecuaciones establecidas anteriormente se eliminan las magnitudes superficiales  $p_{A_i}$ ,  $p_{B_i}$ ,  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$ , etc., se llega a una expresión de la velocidad de reacción en función de las presiones de los reaccionantes en el seno de la fase gaseosa (que son susceptibles de medida experimental), pero extraordinariamente complicada y con un gran número de constantes.

En el caso de que la resistencia opuesta por una de las etapas sea muy pequeña comparada con las otras, puede acep-

tarse que esta etapa se halla constantemente en estado de equilibrio, ya que la fuerza impulsora a través de ella será también muy pequeña. Es frecuente que las etapas a) y b) sean muy rápidas comparadas con las etapas superficiales y se acepta por tanto en estos casos que las presiones parciales de reaccionantes y productos en la superficie del catalizador son las mismas que en el seno del gas, esta hipótesis por otra parte es susceptible de comprobación experimental.

Aún considerando sólo las tres etapas superficiales, se hace imposible el manejo de las expresiones globales de velocidad de reacción dada su complejidad y el gran número de constantes que incluyen. Admitiendo que una de las etapas superficiales es controlante (es decir, ofrece mucha más resistencia que las otras) y por tanto que las otras se hallan constantemente en estado de equilibrio, puede llegarse a expresiones globales de la velocidad de reacción manejables.

Las ecuaciones de velocidad deducidas así, son formas ideales basadas en hipótesis que no son rigurosamente ciertas:

1) Sólo una de las etapas superficiales es controlante, la misma durante toda la reacción.

2) Las etapas de adsorción son todas de adsorción química y se desarrollan de acuerdo con las ideas de Langmuir.

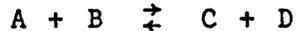
3) Las constantes específicas de velocidad y las constantes de equilibrio de adsorción son independientes de la presión total.

4) La ecuación de velocidad para la etapa controlante puede expresarse como una reacción de orden sencillo.

5) Los distintos compuestos y los centros activos del catalizador reaccionan de acuerdo con la ley de acción de masas.

9.3.2.4 Obtención de las expresiones de velocidad global de reacción

Sea la reacción:



Mecanismos posibles:

- $\alpha$  Reacción entre A adsorbido y B adsorbido
- $\beta$  Reacción entre B adsorbido y A en la fase gaseosa
- $\gamma$  Reacción entre A adsorbido y B en la fase gaseosa
- $\delta$  Reacción entre A en la fase gaseosa y B en la fase gaseosa

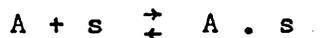
El mecanismo  $\delta$  supone reacción homogénea, no catalítica y no se considerará. El mecanismo  $\gamma$  se reduce al  $\beta$  cambiando subíndices.

Se supone que las etapas físicas de transferencia de materia son muy rápidas.

$$\begin{aligned} P_A &= P_{A_i} & P_C &= P_{C_i} \\ P_B &= P_{B_i} & P_D &= P_{D_i} \end{aligned}$$

Mecanismo  $\alpha$ . Etapas elementales:

1) Adsorción de A:



$$r = k_{a_A} \left[ P_A (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D) - \frac{1}{K_{a_A}} \sigma_A \right] \quad (9-39)$$

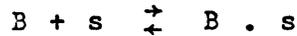
Si estuviera presente otro gas I que no participa en la reacción pero también se adsorbe

$$r = k_{a_A} \left[ p_A (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I) - \frac{1}{K_{a_A}} \sigma_A \right] \quad (9-40)$$

Si esta etapa estuviera en equilibrio

$$K_{a_A} = \left[ \frac{\sigma_A}{p_A (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I)} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-41)$$

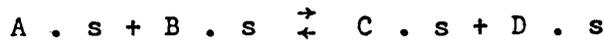
2) Adsorción de B:



$$r = k_{a_B} \left[ p_B (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I) - \frac{1}{K_{a_B}} \sigma_B \right] \quad (9-42)$$

$$K_{a_B} = \left[ \frac{\sigma_B}{p_B (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I)} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-43)$$

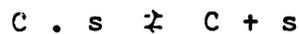
3) Reacción superficial:



$$r = k_s \left[ \sigma_A \sigma_B - \frac{1}{K_s} \sigma_C \sigma_D \right] \quad (9-44)$$

$$K_s = \left[ \frac{\sigma_C \sigma_D}{\sigma_A \sigma_B} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-45)$$

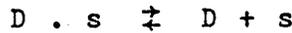
4) Desadsorción de C:



$$r = k_{aC} \left[ \frac{1}{K_{aC}} \sigma_C - p_C (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I) \right] \quad (9-46)$$

$$K_{aC} = \left[ \frac{\sigma_C}{p_C (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I)} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-47)$$

5) Desadsorción de D:



$$r = k_{aD} \left[ \frac{1}{K_{aD}} \sigma_D - p_D (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I) \right] \quad (9-48)$$

$$K_{aD} = \left[ \frac{\sigma_D}{p_D (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I)} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-49)$$

Supóngase ahora:

Mecanismo  $\alpha$ . Adsorción de A controlante

La velocidad de reacción vendrá dada por la ecuación (9-41) correspondiente a la etapa de adsorción de A:

$$r = k_{aA} \left[ p_A (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I) - \frac{1}{K_{aA}} \sigma_A \right]$$

y las restantes etapas en equilibrio, de las ecuaciones (9-43), (9-47), (9-49):

$$\sigma_B = K_{aB} p_B (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I)$$

$$\sigma_C = K_{aC} p_C (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I)$$

$$\sigma_D = K_{aD} p_D (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I)$$

Analogamente para el gas inerte:

$$\sigma_I = K_{aI} P_I (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I)$$

Para la reacción superficial de (9-45):

$$\sigma_A = \frac{\sigma_C \sigma_D}{\sigma_B} \cdot \frac{1}{K_s}$$

sustituyendo las expresiones anteriores

$$\sigma_A = \frac{K_{aC} K_{aD} P_C P_D}{K_s K_{aB} P_B} (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I)$$

Eliminando  $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C, \sigma_D, \sigma_I$ :

$$r = \frac{k_{aA}}{1 + \frac{K K_{aA}}{K_s} \frac{P_C P_D}{P_A} + K_{aB} P_B + K_{aC} P_C + K_{aD} P_D + K_{aI} P_I} \left[ P_A - \frac{K}{K_s} \frac{P_C P_D}{P_B} \right] \quad (9-50)$$

siendo  $K = \frac{K_{aC} K_{aD}}{K_{aA} K_{aB}} \quad (9-51)$

Mecanismo  $\alpha$ . Adsorción de B controlante

Análogamente cambiando los subíndices A por B.

Mecanismo  $\alpha$ . Reacción superficial controlante

La velocidad de reacción vendrá dada por (9-44)

$$r = k_s \left[ \sigma_A \sigma_B - \frac{1}{K_s} \sigma_C \sigma_D \right]$$

y las restantes etapas en equilibrio, ecuaciones (9-41) (9-43) (9-47) (9-49),

Eliminando  $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C, \sigma_D, \sigma_I$

$$r = \frac{k_s K_{aA} K_{aB}}{(1 + K_{aA} P_A + K_{aB} P_B + K_{aC} P_C + K_{aD} P_D + K_{aI} P_I)^2} \left[ P_A P_B - \frac{K}{K_s} P_C P_D \right] \quad (9-52)$$

viniendo K dada por la expresión (9-51)

Mecanismo  $\alpha$ . Desadsorción de C controlante

La velocidad de reacción vendrá dada por (9-46)

$$r = k_{aC} \left[ \frac{1}{K_{aC}} \sigma_C - P_C (1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_C - \sigma_D - \sigma_I) \right]$$

eliminando  $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C, \sigma_D, \sigma_I$

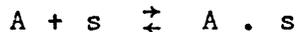
$$r = \frac{k_{aC}}{1 + K_{aA} P_A + K_{aB} P_B + \frac{K_s K_{aC}}{K} \frac{P_A P_B}{P_D} + K_{aD} P_D + K_{aI} P_I} \left[ \frac{K_s}{K} \frac{P_A P_B}{P_D} - P_C \right] \quad (9-53)$$

Mecanismo  $\alpha$ . Desadsorción de B controlante

Análogamente cambiando los subíndices C por B.

Mecanismo  $\beta$ . Etapas elementales

1) Adsorción de A



$$r = k_{aA} \left[ P_A (1 - \sigma_A - \sigma_C - \sigma_I) - \frac{1}{K_{aA}} \sigma_A \right] \quad (9-54)$$

$$K_{aA} = \left[ \frac{\sigma_A}{p_A (1 - \sigma_A - \sigma_C - \sigma_I)} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-55)$$

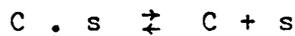
2) Reacción superficial



$$r = k_s \left[ \sigma_A p_B - \frac{1}{K_s} \sigma_C p_D \right] \quad (9-56)$$

$$K_s = \left[ \frac{\sigma_C p_D}{\sigma_A p_B} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-57)$$

3) Desadsorción de C



$$r = k_{aC} \left[ \frac{1}{K_{aC}} \sigma_C - p_C (1 - \sigma_A - \sigma_C - \sigma_I) \right] \quad (9-58)$$

$$K_{aC} = \left[ \frac{\sigma_C}{p_C (1 - \sigma_A - \sigma_C - \sigma_I)} \right] \text{ en el equilibrio} \quad (9-59)$$

Supóngase ahora:

Mecanismo  $\beta$ . Adsorción de A controlante

La velocidad de reacción vendrá dada por la ecuación (9-54)

$$r = k_{aA} \left[ p_A (1 - \sigma_A - \sigma_C - \sigma_I) - \frac{1}{K_{aA}} \sigma_A \right]$$

y las restantes etapas en equilibrio; ecuaciones (9-57) y (9-58), eliminando  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$ , y  $\sigma_I$

$$r = \frac{k_{aA}}{1 + K_{aA}P_A + \frac{K_{aC}}{K_s} \frac{P_C P_D}{P_B} + K_{aI}P_I} \left[ P_A - \frac{K_{aC}}{K_{aA} K_s} \frac{P_C P_D}{P_A} \right] \quad (9-60)$$

Mecanismo β. Reacción superficial controlante

$$r = k_s \left[ \sigma_{APB} - \frac{1}{K_s} \sigma_{CPD} \right] \quad (9-56)$$

y las restantes etapas en equilibrio, con lo que queda

$$r = \frac{k_s K_{aA}}{1 + K_{aA}P_A + K_{aC}P_C + K_{aI}P_I} \left[ P_A P_B - \frac{K_{aC}}{K_{aA} K_s} P_C P_D \right] \quad (9-61)$$

Mecanismo β. Desadsorción de C controlante

$$r = k_{aC} \left[ \frac{1}{K_{aC}} \sigma_C - P_C (1 - \sigma_A - \sigma_C - \sigma_I) \right] \quad (9-58)$$

y las restantes etapas en equilibrio.

Eliminando  $\sigma_A$ ,  $\sigma_C$  y  $\sigma_I$ .

$$r = \frac{k_{aC} K_{aA} K_s / K_{aC}}{1 + K_{aA}P_A + \frac{K_{aC}}{K_s} \frac{P_A P_B}{P_D} + K_{aI}P_I} \left[ \frac{P_A P_B}{P_D} - P_C \right] \quad (9-62)$$

9.3.3 Ajuste de las curvas de rendimientos

Las curvas de rendimientos de las gráficas 6-7 a 6-17 inclusive, se ajustaron por mínimos cuadrados a polinomios de 2º grado, que era la función más aconsejable dada la forma de estas curvas. Si disponiendo de un conjunto de valores experimentales  $y$  para determinados valores de una variable  $x$ , se desea ajustar la función  $y = f(x)$  a un polinomio de 2º grado, el

método de los mínimos cuadrados dice que los valores más probables de los coeficientes de ese polinomio son aquellos que hacen que  $\Sigma(y - a - bx - cx^2)^2$  sea mínima; por tanto las derivadas con respecto a los tres coeficientes de esa expresión han de ser nulas.

$$\frac{\delta \Sigma}{\delta a} = - 2 \Sigma(y - a - bx - cx^2) = 0$$

$$\frac{\delta \Sigma}{\delta b} = - 2 \Sigma(y - a - bx - cx^2) x = 0 \quad (9-63)$$

$$\frac{\delta \Sigma}{\delta c} = - 2 \Sigma(y - a - bx - cx^2) x^2 = 0$$

Condiciones que, simplificando, pueden escribirse en la forma:

$$\Sigma y - na - b \Sigma x - c \Sigma x^2 = 0$$

$$\Sigma yx - a \Sigma x - b \Sigma x^2 - c \Sigma x^3 = 0$$

$$\Sigma yx^2 - a \Sigma x^2 - b \Sigma x^3 - c \Sigma x^4 = 0$$

Sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas que nos permite determinar los valores de los coeficientes  $a$ ,  $b$  y  $c$ .

Para el ajuste de las curvas de consumo de p-tolueno de metilo es claro que a  $M/F_x = 0$ .  $n_x = 1$ , por tanto el término independiente del polinomio de 2º grado ha de ser 1.

$$n_x = 1 + b (M/F_x) + c (M/F_x)^2$$

y el sistema de ecuaciones anteriores se reduce a

$$\Sigma yx - \Sigma x - b \Sigma x^2 - c \Sigma x^3 = 0$$

$$\Sigma yx^2 - \Sigma x^2 - b \Sigma x^3 - c \Sigma x^4 = 0$$

siendo  $y = n_x$  y,  $x = M/F_x$

Para el ajuste de las curvas de aparición de productos, es evidente que a  $M/F_x = 0$  .'.  $n_a = 0$ , por tanto el término independiente del polinomio de 2º grado ha de ser cero

$$n_a = b (M/F_x) + c (M/F_x)^2$$

y el sistema de ecuaciones se reduce a

$$\Sigma yx - b \Sigma x^2 - c \Sigma x^3 = 0$$

$$\Sigma yx^2 - b \Sigma x^3 - c \Sigma x^4 = 0$$

siendo  $y = n_a$  y,  $x = M/F_x$

Temperatura 260°C. Relación molar 16

A) Consumo de p-toluate de metilo. Ajuste por mínimos cuadrados.

$n_x$	$z$	$z^2$	$z^3$	$z^4$	$n_x z$	$n_x z^2$
0,955	1,0	1,00	1,000	1,0000	0,955	0,955
0,945	1,5	2,25	3,375	5,0625	1,417	2,120
0,920	2,0	4,00	8,000	16,0000	1,840	3,680
0,905	2,5	6,25	15,625	39,0625	2,261	5,640
0,890	2,8	7,84	21,952	61,4656	2,492	6,935
0,850	4,0	16,00	64,000	256,0000	3,400	13,600
	<u>13,8</u>	<u>37,34</u>	<u>113,95</u>	<u>378,59</u>	<u>12,36</u>	<u>32,93</u>

Donde el cambio de variable  $z = (M/F_x)(1/125)$  simplifica extraordinariamente los calculos.

Aplicando la condición de mínimos cuadrados,

$$12,36 - 13,8 - b(37,34) - c(113,95) = 0$$

$$32,93 - 37,34 - b(113,95) - c(378,59) = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$b = -0,04$$

$$c = 0,0004$$

B) Aparición de CO<sub>2</sub>

$n'_s$	$z$
0,005	2,8
0,010	4,0

Ajuste a una ecuación de 2º grado  $n'_s = bz + cz^2$

$$0,005 = 2,8 b + 7,84 c \quad c = 0,00043$$

$$0,010 = 4,0 b + 16,00 c \quad b = 0,00078$$

Por tanto a esta temperatura y relación molar, la distribución de productos viene dada por: (deshaciendo ya el cambio de variable)

$$n_x = 1 - 0,04 \frac{M/F_x}{125} + 0,0004 \frac{M/F_x^2}{125} \quad (9-64)$$

$$n'_s = 0,00078 \frac{M/F_x}{125} + 0,00043 \frac{M/F_x^2}{125} \quad (9-65)$$

y por tanto,

$$n_u = 1 - (n_x + n'_s) = 0,03922 \frac{M/F_x}{125} - 0,00083 \frac{M/F_x^2}{125} \quad (9-66)$$

Temperatura 260°C. Relación molar 48

A) Consumo de p-tolueno de metilo. Ajuste por mínimos cuadrados

$n_x$	$M/F_x$	$(M/F_x)^2$	$(M/F_x)^3$	$(M/F_x)^4$	$n_x(M/F_x)$	$n_x(M/F_x)^2$
0,941	370	$137 \cdot 10^3$	$51 \cdot 10^6$	$19 \cdot 10^9$	348	129
0,908	555	$308 \cdot 10^3$	$171 \cdot 10^6$	$95 \cdot 10^9$	504	280
0,885	740	$548 \cdot 10^3$	$405 \cdot 10^6$	$300 \cdot 10^9$	656	485
0,862	925	$356 \cdot 10^3$	$792 \cdot 10^6$	$733 \cdot 10^9$	798	737
0,840	1038	$1077 \cdot 10^3$	$1118 \cdot 10^6$	$1160 \cdot 10^9$	874	905
0,790	1480	$2190 \cdot 10^3$	$3241 \cdot 10^6$	$4796 \cdot 10^9$	1171	1730
<u>5,226</u>	<u>5108</u>	<u><math>5116 \cdot 10^3</math></u>	<u><math>5778 \cdot 10^6</math></u>	<u><math>7103 \cdot 10^9</math></u>	<u>4361</u>	<u>4266</u>

Aplícando la condición de mínimos cuadrados,

$$4361 - 5108 - b (5116 \cdot 10^3) - c (5778 \cdot 10^6) = 0$$

$$4266 - 5116 \cdot 10^3 - b (5778 \cdot 10^6) - c (7103 \cdot 10^9) = 0$$

Resolviendo el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$b = - 0,157 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 0,008 \cdot 10^{-6}$$

B) Aparición de CO<sub>2</sub>. Ajuste por mínimos cuadrados

$n'_s$	$M/F_x$	$(M/F_x)^2$	$(M/F_x)^3$	$(M/F_x)^4$	$n'_s(M/F_x)$	$n'_s(M/F_x)^2$
0,005	925	856.10 <sup>3</sup>	792.10 <sup>6</sup>	733.10 <sup>9</sup>	798	737
0,008	1038	1077.10 <sup>3</sup>	1118.10 <sup>6</sup>	1160.10 <sup>9</sup>	874	905
0,012	1480	2190.10 <sup>3</sup>	2241.10 <sup>6</sup>	4796.10 <sup>6</sup>	1171	1730
0,025	3443	4123.10 <sup>3</sup>	5151.10 <sup>6</sup>	6689.10 <sup>6</sup>	2845	3372

Aplicando la condición de mínimos cuadrados,

$$2843 - b (4123.10^3) - c (5151.10^6) = 0$$

$$3372 - b (5151.10^3) - c (6689.10^9) = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$b = 0,0036.10^{-3}$$

$$c = 0,0030.10^{-6}$$

Por tanto, a esta temperatura y relación molar,

$$n_x = 1 - 0,157.10^{-3}(M/F_x) + 0,008.10^{-6} (M/F_x)^2 \quad (9-67)$$

$$n'_s = 0,0036.10^{-3} (M/F_x) + 0,0030.10^{-6} (M/F_x)^2 \quad (9-68)$$

y por tanto,

$$n_u = 1 - (n_x + n'_s) = 0,1534.10^{-3}(M/F_x) - 0,00110.10^{-6} (M/F_x)^2 \quad (9-69)$$

Temperatura 280°C. Relación molar 16

a) Consumo de p-tolueno de metilo. Ajuste por mínimos cuadrados, haciendo el mismo cambio de variable que en C-3.1.

$$z = (M/F_x) (1/125)$$

$n_x$	$z$	$z^2$	$z^3$	$z^4$	$n_x z$	$n_x z^2$
0,960	0,5	0,25	0,125	0,0625	0,480	0,240
0,925	1,0	1,00	1,000	1,0000	0,925	0,925
0,895	1,5	2,25	3,375	5,0625	1,342	2,013
0,860	2,0	4,00	8,000	16,0000	1,720	3,440
0,800	2,8	7,84	21,952	61,4656	2,240	6,272
0,740	4,0	16,00	64,000	256,0000	2,960	11,840
	<u>11,8</u>	<u>31,34</u>	<u>98,452</u>	<u>339,5906</u>	<u>9,667</u>	<u>24,730</u>

Aplicando la condición de mínimos cuadrados,

$$9,667 - 11,8 - b (31,34) - c (98,452) = 0$$

$$24,730 - 31,34 - b (98,452) - c (339,5906) = 0$$

Resolviendo el sistema,

$$b = - 0,075$$

$$c = + 0,002$$

B) Aparición de  $CO_2$ . Ajuste por mínimos cuadrados

$n'_s$	$z$	$n'_s z$	$n'_s z^2$
0,005	1,0	0,005	0,005
0,008	1,5	0,012	0,018
0,015	2,0	0,030	0,060
0,022	2,8	0,062	0,172
0,030	4,0	0,120	0,480
		<u>0,229</u>	<u>0,735</u>

Aplicando la condición de mínimos cuadrados,

$$0,229 - b (31,34) - c (98,452) = 0$$

$$0,735 - b (98,452) - c (339,5906) = 0$$

Resolviendo el sistema,

$$b = 0,0025$$

$$c = 0,0012$$

Por tanto a esta temperatura y relación molar

$$n_x = 1 - 0,075 \frac{M/F_x}{125} + 0,002 \frac{M/F_x^2}{125} \quad (9-70)$$

$$n'_s = 0,0025 \frac{M/F_x}{125} + 0,0012 \frac{M/F_x^2}{125} \quad (9-71)$$

por consiguiente,

$$n_u = 1 - (n_x + n'_s) = 0,0725 \frac{M/F_x}{125} - 0,0032 \frac{M/F_x^2}{125} \quad (9-72)$$

Temperatura 280°C. Relación molar 48

A) Consumo de p-tolueno de metilo. Ajuste por mínimos cuadrados.

$n_x$					$n_x(M/F_x)$	$n_x(M/F_x)^2$
0,955	185	$34 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^9$	177	$33 \cdot 10^3$
0,905	370	$137 \cdot 10^3$	$51 \cdot 10^6$	$19 \cdot 10^9$	335	$124 \cdot 10^3$
0,870	555	$308 \cdot 10^3$	$171 \cdot 10^6$	$95 \cdot 10^9$	483	$268 \cdot 10^3$
0,835	740	$548 \cdot 10^3$	$405 \cdot 10^6$	$300 \cdot 10^9$	618	$457 \cdot 10^3$
0,765	1038	$1077 \cdot 10^3$	$1118 \cdot 10^6$	$1160 \cdot 10^9$	794	$824 \cdot 10^3$
0,685	1480	$2190 \cdot 10^3$	$3241 \cdot 10^6$	$4796 \cdot 10^9$	1014	$1501 \cdot 10^3$
	<u>4368</u>	<u><math>4294 \cdot 10^3</math></u>	<u><math>4993 \cdot 10^6</math></u>	<u><math>6356 \cdot 10^9</math></u>	<u>3421</u>	<u><math>3207 \cdot 10^3</math></u>

Aplicando la condición de mínimos cuadrados

$$3421 - 4368 - b(4294 \cdot 10^3) - c(4993 \cdot 10^6) = 0$$

$$3207 \cdot 10^3 - 4294 \cdot 10^3 - b(4993 \cdot 10^6) - c(6356 \cdot 10^9) = 0$$

Resolviendo el sistema,

$$b = 0,25 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 0,024 \cdot 10^{-6}$$

B) Aparición de  $\text{CO}_2$ . Ajuste por mínimos cuadrados.

$n'_s$	$z$	$n'_s z$	$n'_s z^2$
0,003	370	1,11	412
0,008	555	4,44	2464
0,010	740	7,40	4576
0,020	1038	20,76	21549
0,035	1480	51,80	76664
		<u>85,51</u>	<u>106565</u>

Aplicando la condición de mínimos cuadrados,

$$85,51 - b (4294 \cdot 10^3) - c (4993 \cdot 10^6) = 0$$

$$106565 - b (4993 \cdot 10^6) - c (6356 \cdot 10^9) = 0$$

Resolviendo el sistema,

$$b = 0,0048 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 0,0131 \cdot 10^{-6}$$

Por tanto a esta temperatura y relación molar,

$$n_x = 1 - 0,25 \cdot 10^{-3} (M/F_x) + 0,024 \cdot 10^{-6} (M/F_x)^2 \quad (9-73)$$

$$n'_s = 0,0048 \cdot 10^{-3} (M/F_x) + 0,0131 \cdot 10^{-6} (M/F_x)^2 \quad (9-74)$$

por consiguiente,

$$n_u = 1 - (n_x + n'_s) = 0,2452 \cdot 10^{-3} (M/F_x) - 0,0371 \cdot 10^{-6} (M/F_x)^2 \quad (9-75)$$

Temperatura 300°C. Relación molar 16

A) Aparición de CO<sub>2</sub>. Ajuste a un polinomio de segundo grado.

Cambio de variable  $(M/F_x) (1/125) = z$

<u>n'_s</u>	<u>z</u>	<u>n'_s z</u>	<u>n'_s z<sup>2</sup></u>
0,000	0,5	0,0000	0,0000
0,005	1,0	0,0050	0,0050
0,022	1,5	0,0330	0,0495
0,034	2,0	0,0680	0,1360
0,073	2,8	0,2044	0,5723
0,158	4,0	0,6320	2,5280
		<u>0,9424</u>	<u>3,2908</u>

Aplicando la condición de mínimos cuadrados y teniendo en cuenta que del ajuste (C-3.3) sabemos que:

$$\Sigma z^2 = 31,34$$

$$\Sigma z^3 = 98,452$$

$$\Sigma z^4 = 339,5906$$

$$0,9424 - b (31,34) - c (98,452) = 0$$

$$3,2908 - b (98,452) - c (339,5906) = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$b = - 0,00417$$

$$c = 0,0109$$

B) Aparición de ácido p-toluico. Ajuste a un polinomio de segundo grado.

Análogamente:

$n_v$	$z$	$n_v z$	$n_v z^2$
0,000	0,5	0,0000	0,0000
0,006	1,0	0,0060	0,0060
0,013	1,5	0,0195	0,0293
0,025	2,0	0,0500	0,1000
0,053	2,8	0,1484	0,4155
0,124	4,0	0,4960	1,9840
		<u>0,7199</u>	<u>2,5348</u>

$$0,7199 - b (31,34) - c (98,452) = 0$$

$$2,5348 - b (98,452) - c (339,5906) = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$b = - 0,0053$$

$$c = 0,009$$

C) Aparición de monometil-tereftalato. Ajuste a un polinomio de segundo grado.

Analogamente

$n_u$	$z$	$n_u z$	$n_u z^2$
0,060	0,5	0,030	0,0150
0,105	1,0	0,105	0,1050
0,150	1,5	0,225	0,3375
0,190	2,0	0,380	0,7600
0,235	2,8	0,658	1,8424
0,280	4,0	1,120	4,4800
		<u>2,518</u>	<u>7,5399</u>

$$2,518 - b (31,34) - c (98,452) = 0$$

$$7,5399 - b (98,452) - c (339,59,06) = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$b = 0,1187 \quad y \quad c = -0,0122$$

Por tanto para esta temperatura y relación molar,

$$n'_s = - 0,00417 \frac{M/F_x}{125} + 0,0109 \frac{M/F_x}{125}^2 \quad (9-76)$$

$$n_v = - 0,0053 \frac{M/F_x}{125} + 0,009 \frac{M/F_x}{125}^2 \quad (9-77)$$

$$n_u = 0,1187 \frac{M/F_x}{125} - 0,0122 \frac{M/F_x}{125}^2 \quad (9-78)$$

y por tanto, haciendo un balance de materiales,

$$n_x = 1 - n'_s - n_v - n_u$$

$$n_x = 1 - 0,109 \frac{M/F_x}{125} - 0,0077 \frac{M/F_x}{125}^2 \quad (9-79)$$

Temperatura 200°C. Relación molar - 48

A) Aparición de CO<sub>2</sub>. Ajuste a un polinomio de segundo grado.

$n_v$	$M/F_x$	$n'_s (M/F_x)$	$n'_s (M/F_x)^2$
0,000	185	0,925	171
0,015	370	5,550	2.054
0,025	555	13,875	7.701
0,045	740	33,300	24.642
0,080	1.038	83,040	86.195
0,150	1.480	222,000	328.560
		<u>358,690</u>	<u>449.323</u>

Aplicando la condición de mínimos cuadrados y teniendo en cuenta que del ajuste a 280°C de la misma relación molar,

sabemos que:

$$\Sigma (M/F_x)^2 = 4,2945 \cdot 10^6$$

$$\Sigma (M/F_x)^3 = 4,99327 \cdot 10^9$$

$$\Sigma (M/F_x)^4 = 6,35647 \cdot 10^{12}$$

$$358,69 - b (4,2945 \cdot 10^6) - c(4,99327 \cdot 10^9) = 0$$

$$449.323 - b (4,99327 \cdot 10^9) - c(6,35647 \cdot 10^{12}) = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$b = 0,0154 \cdot 10^{-3} \quad y \quad c = 0,0586 \cdot 10^{-6}$$

B) Aparición de ácido p-toluico. Ajuste a un polinomio de segundo grado

$n_v$	$M/F_x$	$n_v(M/F_x)$	$n_v (M/F_x)^2$
0,000	185	0,00	0
0,008	370	2,96	1.100
0,018	555	9,99	5.540
0,032	740	23,68	17.520
0,065	1.038	67,47	70.030
0,135	1.480	199,80	295.700
		<u>303,90</u>	<u>380.890</u>

Analogamente:

$$303,9 - b (4,2945 \cdot 10^6) - c (4,99327 \cdot 10^9) = 0$$

$$389.890 - b (4,99327 \cdot 10^9) - c (6,35647 \cdot 10^{12}) = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$b = - 0,00645 \cdot 10^{-3} \quad y \quad c = 0,0664 \cdot 10^{-6}$$

C) Aparición de monometil tereftalato. Ajuste a un polinomio de segundo grado

$n_u$	$(M/F_x)$	$n_u(M/F_x)$	$n_u(M/F_x)^2$
0,065	185	12,0	2.220
0,125	370	46,3	17.130
0,174	555	96,6	53.610
0,210	740	155,4	115.000
0,270	1.038	280,3	290.950
0,340	1.480	503,2	744.740
		<u>1093,8</u>	<u>1223.650</u>

$$1093,8 - b (4,2945 \cdot 10^6) - c (4,99327 \cdot 10^9) = 0$$

$$1223650 - b (4,99327 \cdot 10^9) - c (6,35647 \cdot 10^{12}) = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$b = 0,357 \cdot 10^{-3} \quad y \quad c = -0,088 \cdot 10^{-6}$$

Por tanto para esta temperatura y relación molar

$$n'_s = 0,0154 \cdot 10^{-3} (M/F_x) + 0,0586 \cdot 10^{-6} (M/F_x)^2 \quad (9-80)$$

$$n_v = - 0,00645 \cdot 10^{-3} (M/F_x) + 0,0664 \cdot 10^{-6} (M/F_x)^2 \quad (9-81)$$

$$n_u = 0,357 \cdot 10^{-3} (M/F_x) - 0,088 \cdot 10^{-6} (M/F_x)^2 \quad (9-82)$$

y por tanto haciendo un balance de materiales,

$$n_x = 1 - 0,366 \cdot 10^{-3} (M/F_x) - 0,037 \cdot 10^{-6} (M/F_x)^2 \quad (9-83)$$

### 9.3.4 Determinación de la velocidad de desaparición de p-tolua- to de metilo y de aparición de los productos

Una vez ajustadas las curvas de desaparición de p-tolua- to de metilo y de aparición de los productos a polinomios de segundo grado, era factible obtener expresiones de la velocidad de reacción en función de la relación  $M/F_x$ .

A partir de 
$$n_x = 1 + b (M/F_x) + c (M/F_x)^2$$

se tiene: 
$$-\frac{dn_x}{d(M/F_x)} = -a - 2b (M/F_x) \quad (9-84)$$

A partir de 
$$n_a = b (M/F_x) + c (M/F_x)^2$$

se tiene: 
$$\frac{dn_a}{d(M/F_x)} = b + 2c (M/F_x) \quad (9-85)$$

Ecuaciones que han sido utilizadas en cada caso para obtener los valores de la velocidad de reacción utilizados en la Discusión de Resultados.

### 9.3.5 Determinación de las constantes de velocidad de reacción

#### Temperatura 260°C

Para determinar los valores más probables de las cons- tantes de la ecuación (6-15) se han ajustado por mínimos cuadra- dos los valores de  $p_x/r_1$  y  $p_x$  a una ecuación lineal de primer orden, Tabla 9-7.

$$\Sigma (p_x) (p_x/r_1) - a \Sigma (p_x)^2 - b \Sigma (p_x) = 0$$

$$\Sigma (p_x/r_1) - a \Sigma (p_x) - 14b = 0$$

TABLA 9-7

Determinación de las constantes de la ecuación 6-15 a 260°C

$P_x/r_1$	$P_x$ (atm.)	$(P_x)^2 \cdot 10^4$	$(P_x/r_1) P_x$
42,66	0,01365	1,863	0,5823
41,53	0,01304	1,700	0,5416
41,61	0,01290	1,664	0,5368
40,91	0,01256	1,578	0,5138
40,62	0,01235	1,525	0,5017
40,23	0,01215	1,476	0,4888
39,46	0,01160	1,346	0,4577
29,62	0,00465	0,216	0,1377
29,01	0,00438	0,192	0,1271
28,51	0,00422	0,178	0,1203
28,41	0,00412	0,170	0,1170
28,24	0,00401	0,161	0,1132
27,93	0,00391	0,153	0,1092
27,59	0,00367	0,135	0,1013
$\Sigma =$ 486,33	0,11721	$12,357 \cdot 10^{-4}$	4,4485

sustituyendo los valores obtenidos en la Tabla 9-7 y resolviendo el sistema:

$$k''/k' = 1.480 \quad 1/k' = 22,4$$

Temperatura 280°C

Análogamente a partir de la Tabla 9-8

$$k''/k' = 504 \quad 1/k' = 16,1$$

Temperatura 300°C

El mismo procedimiento se ha seguido para determinar las constantes de la ecuación (6-23) de aparición de  $\text{CO}_2$ . Los datos correspondientes al ajuste se hallan en la Tabla 9-9 y los valores obtenidos son:

$$k_3 = 0,0926 \quad k_4 = 0,136$$

En la Tabla 9-10, se indica el cálculo de los valores de la constante de la ecuación (6-21), y en la Tabla 9-11 los correspondientes a la ecuación (6-15). Los valores obtenidos son:

$$k_2 = 0,0515$$

para la ecuación (6-21) y

$$k''/k' = 320 \quad 1/k' = 9,65$$

para la ecuación (6-15).

TABLA 9-8

Determinación de las constantes de la ecuación 6-15 a 280°C

$p_x/r_1$	$P_x$ (atm.)	$(p_x)^2 \cdot 10^4$	$(p_x/r_1) P_x$
22,77	0,01365	1,863	0,3108
22,60	0,01310	1,710	0,2961
22,25	0,01263	1,595	0,2810
22,15	0,01222	1,493	0,2707
21,90	0,01174	1,378	0,2571
21,40	0,01092	1,192	0,2337
21,40	0,01010	1,020	0,2161
18,60	0,00465	0,216	0,0865
18,42	0,00444	0,197	0,0818
18,13	0,00421	0,177	0,0763
18,11	0,00405	0,164	0,0733
18,10	0,00388	0,150	0,0702
17,77	0,00356	0,127	0,0633
17,80	0,00319	0,102	0,0568
$\Sigma =$ 281,40	0,11234	$1,139 \cdot 10^{-4}$	2,3737

TABLA 9-9

Determinación de las constantes de la ecuación 6-23 a 300°C

$\frac{dn'_s}{d(M/F_x)} \cdot \frac{1}{P_v}$	$\left[ \frac{P_u}{P_v} \right]$	$\left[ \frac{P_u}{P_v} \right]^2$	$\frac{dn'_s}{d(M/F_x)} \cdot \frac{1}{P_v} \frac{P_u}{P_v}$
1,718	17,50	306,25	30,07
1,289	11,53	132,94	14,86
0,924	7,60	57,76	7,02
0,629	4,44	19,71	2,79
0,392	2,26	5,11	0,89
1,589	15,62	243,98	24,82
0,957	9,67	93,51	9,25
0,685	6,56	43,03	4,49
0,454	4,15	17,22	1,88
0,301	2,52	6,35	0,76
<u>          </u>	<u>          </u>	<u>          </u>	<u>          </u>
$\Sigma =$ 8,938	81,85	925,87	925,87

TABLA 9-10

Determinación del valor de la constante de la ecuación 6-21 a  
300°C

$r_2 \cdot (10^3)$	$P_{H_2O} \cdot (10^3)$ (atm.)	$r_2 (P_{H_2O}) 10^6$	$(P_{H_2O})^2 \cdot 10^6$
0,1127	1,86	0,2096	3,459
0,1977	3,72	0,7354	13,838
0,2920	5,25	1,5330	27,562
0,4592	8,90	4,0869	79,210
0,7637	14,92	11,3944	222,606
0,0478	0,97	0,0464	0,941
0,0751	1,47	0,1104	2,161
0,1120	2,17	0,2430	4,709
0,1725	3,41	0,5882	11,628
0,2755	5,70	1,5704	32,490
	$\Sigma =$	<u>20,5177</u> · 10 <sup>-6</sup>	<u>398,605</u> · 10 <sup>-6</sup>

TABLA 9-11

Determinación de las constantes de la ecuación 6-15 a 300°C

$P_x/r_1$	$P_x$ (atm.)	$(P_x)^2 \cdot 10^4$	$(P_x/r_1)(P_x)$
14,4	0,01365	1,863	0,196
13,8	0,01283	1,646	0,177
13,6	0,01205	1,452	0,164
13,1	0,01112	1,237	0,145
12,8	0,01025	1,051	0,131
12,4	0,00871	0,759	0,108
11,4	0,00598	0,358	0,068
11,3	0,00465	0,216	0,052
11,1	0,00432	0,187	0,048
10,8	0,00396	0,157	0,042
10,7	0,00364	0,132	0,039
10,8	0,00332	0,110	0,036
10,6	0,00272	0,074	0,029
10,2	0,00174	0,030	0,017
$\Sigma =$ 167,0	0,09894	$9,272 \cdot 10^{-4}$	1,251

### 9.3.6 Evaluación técnica del proceso

Tómese como base  $1 \text{ m}^3$  de volúmen de reactor para un proceso de oxidación catalítica en fase vapor con catalizador sólido en estado fluidizado, teniendo en cuenta que experimentalmente se ha comprobado que la altura del lecho expandido,  $L$ , para un caudal total de alimentación igual a cuatro veces el caudal mínimo de fluidización (valor utilizado en esta experimentación), viene dada por:

$$L = 1,25 L_0$$

siendo  $L_0$  la altura del lecho en reposo (sin circulación alguna de gas), el volúmen que ha de reservarse para la expansión del lecho y para evitar el arrastre de finos de catalizador por la corriente gaseosa se estima en  $1/3$  del volúmen total. La densidad aparente del catalizador del lecho en reposo es  $3,5 \text{ gr./cc.}$ , por tanto la masa total de catalizador será:

$$M = \frac{2}{3} \cdot 10^6 \cdot 3,5 = 2.300 \text{ Kg.}$$

En las condiciones óptimas de operación (temperatura  $280^\circ\text{C}$ , relación molar 16) se consigue un rendimiento del 20% por paso y selectividad del 91% con una relación

$$\frac{M}{F_x} = 400 \frac{(\text{gr. cat.})(\text{min.})}{(\text{mmoles pTM})}$$

por tanto el caudal de pTM a alimentar será:

$$F_x = \frac{2,3 \cdot 10^3}{400} \frac{\text{moles pTM}}{\text{minuto}} \cdot 350 \frac{\text{moles pTM}}{\text{hora}}$$

y la producción horaria

$$(350) (0,20) = 70 \text{ moles} \frac{\text{MMT}}{\text{hora}} \cdot 13,5 \text{ Kg.MMT/hora}$$

Teniendo en cuenta la relación molar podría calcularse la sección del reactor para que la fluidización del catalizador fuese aceptable, ya que ésta determina la velocidad del gas.

En  $1 \text{ m}^3$  de volúmen de reactor para un proceso en fase líquida, la necesidad de operar con un cierto espacio libre, el borboteo del aire a través de la masa líquida con el volúmen que ocupa y la elevación de nivel que produce por arrastre, la necesidad de introducir muchas veces los elementos de calefacción y refrigeración dentro de la masa líquida e incluso los dispositivos de agitación en el caso de que la producida por el burbujeo del gas no sea suficiente, determinan que el volúmen disponible sea considerablemente menor, supóngase que el volúmen útil sea  $1/2 \text{ m}^3$ ; admitiendo una composición del alimento 50% diluyente, 50% p-toluate de metilo quedan  $0,25 \text{ m}^3$  de p-toluate de metilo como alimento cada tres horas, por tanto (densidad  $0,8 \text{ gr./cc.}$ )

$$F_x = (0,250) (0,8) \cdot 10^3 \frac{1}{3} = 66,6 \text{ Kg/hora}$$

que teniendo en cuenta que el rendimiento por paso en fase líquida es del 40%, la producción horaria será:

$$\frac{66,6}{0,150} (0,40) = 178 \text{ moles MMT/hora} \cdot 0,2 = 34,5 \text{ Kg.MMT/hora}$$

Esto significa que la producción horaria de un reactor para el proceso en fase líquida es unas 2,5 veces superior a la de un reactor del mismo volúmen para el proceso de oxidación en fase vapor.

Teniendo en cuenta que aunque el estudio cinético se ha desarrollado en un lecho catalítico fluidizado, el posible proceso industrial podría llevarse a cabo en lecho fijo, lo que supondría una disminución del volúmen de reactor necesario de aproximadamente  $1/3$ , la relación entre las producciones en fase líquida y fase gaseosa para el mismo volúmen de reactor se puede considerar comprendida entre 1,5 y 2.

## NOMENCLATURA

AT	Acido tereftálico.
DMT	Dimetil tereftalato.
MMT	Monometil tereftalato.
pTM	p-toluato de metilo .
$F_A$	Caudal de alimentación ácido p-toluico, mmoles/min.
$F_x$	Caudal de alimentación p-toluato de metilo, mmoles/minuto .
$F_{O_2}$	Caudal de alimentación de oxígeno, mmoles/minuto.
$F_T$	Caudal total de alimentación, mmoles/minuto.
M	Masa de catalizador, gr.
$n_A$	Rendimiento expresado como moles de A obtenido/ moles de pTM.
$n'_s$	Moles de pTM quemados a $CO_2$ y $H_2O$ /moles de pTM ali- mentados = $n_s/9$ .
r	velocidad de reacción, mmoles transformados/(gr.cat) (minuto).

- K      Constante de equilibrio.
- k      Constante de velocidad de reacción.
- $\sigma_A$       Fracción de superficie del catalizador cubierta por el gas A.

Subíndices

- s      Anhídrido carbónico.
- u      Monometil tereftalato.
- v      Acido p-toluico
- x      p-toluato de metilo

mmoles - Milimoles

Los restantes símbolos empleados tienen una aplicación más restringida y se indica su significado al utilizarlos.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Stobaugh, R.B.; *Hyd. Proc. and Pet. Ref.*, 45, n° 4, 154 (1966).
- (2) *La Industria Química en España*, 335 (1965).
- (3) Monsanto Co.; *U.S. Pat.*, 6,413.859 (1966).
- (4) Nakamura, I. (Toyo Rayon Co. Ltd.); *Japan* 15.665 (1965).
- (5) Mihail, R. e Istratoiv, R.; *Acad. Rep. Populare Romine, Studii Cercetari Chim*, 6, 83-161 (1958).
- (6) Drewitt, J. G. M. y Lincoln, J.; (Celanese Corp.) *U.S. Pat.* 2.551.732 (1951).
- (7) Maffezzoni, U. y Almeri, E.; *La Chimica e L'Industria*, 44, n° 6, 631-635 (1962).
- (8) Whingfield y Dickson; *Brit. Pat.*, 578.079 (1946).
- (9) Lescure, H. de; *Chimie et Industrie*, 78, 18 (1957).
- (10) *Paint. a. Oil. Chem. Rev.*, n° 21, 78 (1953).
- (11) Smith, P. V., Jr., Newberg, R. G. y Young, D. W.; *Ind. Eng. Chem*, 42, 2576 (1950).
- (12) Teijin Ltd., *Japan, Neth. Appl.* 6.415.249 (1965).

- (13) Hiroshi Hattori y Fujun, Sh. (Toyo Rayon Co. Ltd.),  
Japan 22.479 (1965).
- (14) U.S. Pat., 2.532.276.
- (15) Breunan, P. J.; *Chem. Eng.*, 73, n° 2, 118 (1966).
- (16) U. S. Pat., 2.435.792.
- (17) U. S. Pat., 2.550.978.
- (18) Allied Chem. Co., U. S. Pat., 2.393.828.
- (19) Kelly; *I.E.C. (Prod. Res. and Rev.)*, 1, n° 4, 293-6 (1962).
- (20) Michaels, A. S.; *Ind. Eng. Chem.*, 1, 14-25 (1962).
- (21) Radzitzky, P.; *Ind. Chim. Belge*, 27, n° 2, 125-36 (1962).
- (22) *La Industria Química en España*, 225 (1965).
- (23) Farbwerke Hoescht; *Brit. Pat.*, 789.810.
- (24) Infiesta, R. y Alemán, J.; *An. R. Soc. Esp. Fis. Quím.*,  
47-B, 847 (1951), 48-B, 589 (1952).
- (25) *Hyd. Proc. and Pet. Ref.*, 42, n° 11, 227 (1963).
- (26) Bergban Forschung, U. S. Pat., 2.966.514.
- (27) *Hyd. Proc. and Pet. Ref.*, 42, n° 11, 226 (1963).
- (28) Malek, J., Novosad, Z. y otros; *Chem. Prum.*, 15, n° 8,  
479-84 (1965).
- (29) Svad, W. y col.; *Chem. Prum.*, 16, n° 3, 136 (1966).

- (30) C. A., 64, 3097 g.
- (31) C. A., 64, 3429 h.
- (32) Cronan, C. S.; *Chem. Eng.*, 66, n° 4, 78-82 (1959).
- (33) Sittig, M.; "Combining Oxygen and Hidrocarbons for profit" 176 (1955).
- (34) Tolanol, W. G. y Nimer, E. L.; *Oil and Gas J.*, 54, 232-39 (1955).
- (35) Burrows, L. A., Cavanangh, R. M. y Nagle, W. M. (to du Pont), U.S. Pat. 2.636.899 (1953).
- (36) Brill, W. F.; *Ind. Eng. Chem.*, 52, n° 10, 837 (1960).
- (37) Towle, P. H. y Baldwin, R. H.; (to Amoco Chemicals Corp.) *Hyd. Proc. and Pet. Ref.*, 43, n° 11, 149-153 (1964).
- (38) Emerson, W. S. y Sahger, Th. C.; *J. Org. Chem.*, 16, 1839 (1951).
- (39) Khchengan, Kh. E., Pavlichev, A. F. y Kostyuk, A. G.; *Khim. Prom.*, 327-35 (1961).
- (40) Earhart, H. W.; "Encycl. of Chem. Tech.", 2nd. Suppl. Vol. New York. Interscience (1960).
- (41) Korshak, V.V. y Sosin, S.L.; U. S.R., 137.514 (1953).
- (42) Sittig, M.; "Combining Oxigen and hidrocarbons for profit", 184, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, (1962).
- (43) Chem. Werke Witten, Brev. Ingl. 727.989; Brev. Ted. 1052975.

- (44) Johnson, W.B.; (to du Pont), U.S. 2.879.289 (1959).
- (45) Fortuin, J. P.; Waale, M. J. y Van Oosten, R. P.; *Hyd. proc. and Pet. Ref.*, 38, nº 6, 189-93 (1959).
- (46) Spiller, C.A., Jr.; Baldwin, R. H. y Kalfadelis, C. D. (to Standard Oil Co.), U.S. Pat., 2.962.361 (1960).
- (47) Toland, W. G.; Hagman, D.L.; Wilkes, J. B. y Brutschy, F.K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5324 (1958).
- (48) Directie van de Staatsmyuen in Limburg; *Dutch* 64.824.
- (49) Schoen, B.; *Dutch* 64.720.
- (50) Hattory, S.; *Japan* 3.623 (1958).
- (51) *Int. Chem. Eng. Prog.*, 472 (1962).
- (52) Rafikov, S. R. y Suvorov, B. V.; *Doklady Akad Nauk. SSSR*, 82, 265 (1952).
- (53) Infiesta, J.L. y Aleman, J.; *An. R.. S. Esp. Fis. Quim.*, 44-B, 153 (1953).
- (54) Bhattacharyya, S. K.; *Ind. Eng. Chem.*, 60, 1719 (1958).
- (55) Flors Bonet, A.; Tesis doctoral: "Oxidación catalítica en fase vapor de derivados p-sustituidos del benceno", Valencia (1962).
- (56) Farbenfabriken Bayer; *Ger.* 954.241.
- (57) Kabushiki Kaisha (Toyo Rayon); *France* 1.336.453.
- (58) U. S. Pat. 2.846.462.

- (59) *Chem. Abstr.*, 1.161.874.
- (60) Guvorov, B. V.; Rafikov, S. R. y col.; *Zh. Prikl. Khim.*, 36, n° 8, 1837-47 (1963). U.S.S.R. 116.220.
- (61) Mars, P. y Van Krevelen, D. W.; *Chem. Eng. Sc. Special Suppl.*, 3, 141 (1954).
- (62) Nielsen, E. R.; *Ind. Eng. Chem.*, 41, 365 (1949).
- (63) Nash, R. W.; "Bios", *Final Report num.*, 659 (1947).
- (64) Costa Novella, E. y Mallent Sanchez, D.; *An. R. Soc. Es. Fis. Quím.*; 59-B, 659 (1963).
- (65) Costa Novella, E. y Mallent Sanchez, D.; *An. R. Soc. Esp. Fis. Quím.*, 59-B, 669 (1963).
- (66) Costa Novella, E. y Escardino Benlloch, A.; *An. R. Soc. Esp. Fis. Quím.*; 58-B, 791 (1962).
- (67) Simard, G.L., Steger, T. F. y col.; *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1424 (1955).
- (68) Bhattacharyya, S. K. y Gulati, I. B.; *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1719 (1958).
- (69) Calderbank, P. H.; *Ind. Chem.*, 28, 291 (1952).
- (70) Leva, M; "Fluidization", McGraw-Hill, 537 (1959).
- (71) Horning, E. C. y col.; *Journal of Lipid Research*, 5, 20-7 (1964).
- (72) Laidler, K.J.; in P. H. Ennett (ed.), "Catalysis", vol.I, cap. 3, Reinhold Publishing Corporation, New York, (1954).

- (73) Smith, J. M.; *Chemical Engineering Kinetics*", cap. 9, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1956).
- (74) Langmuir, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221 (1916).