

- [4] COSTA, E., OVEJERO, G., RODRÍGUEZ, J. D. y HERNÁNDEZ, P. J. (1981). *Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química*, **77**, serie A, 273.
- [5] MONTERO SÁNCHEZ, M. A. (1982). Coeficientes de transferencia de materia a través de la fase gaseosa. Tesina de licenciatura. Universidad Complutense. Madrid.
- [6] SHULMAN, H. y col. (1955). *AIChE Journal*, **1** 247, 253, 259.
- [7] YOSHIDA, F. y KOYANAGI, T. (1958). *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 365.
- [8] SHARMA, M. M. y DANCKWERTS, P. V. (1970). *British Chem. Eng.*, **15**, n.º 4, 522.

ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DE CICLOHEXANO PARA LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO ADÍPICO EN UNA ETAPA (*)

L. G. Jodra, A. Romero y J. M. Navarro

Departamento de Fisicoquímica de los Procesos Industriales. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid

In this work the process of manufacture of adipic acid by air oxidation of cyclohexane in liquid phase in a single stage, using acetic acid as solvent with elevated concentrations of cobalt acetate as catalyst, is analyzed. A HPLC analytical method combined with GC, was developed. With this method, about 15 intermediate oxidation products were identified allowing the establishment of the general reaction scheme.

The kinetic analysis of the experimental results was carried out considering the reaction as a polyphasic system. The possibility of existence of four phases in the reaction medium depending on the experimental conditions used, has been showed. The formation of an aqueous phase and/or a solid phase could modify substantially the kinetic behaviour of the oxidation process.

El ácido adípico se emplea, principalmente, para la fabricación de nylon 6,6. Este polímero es uno de los materiales más empleados en la manufactura de fibras artificiales. El procedimiento de fabricación

(*) Presentada en la sesión científica del día 13 de abril de 1983.

de ácido adípico más utilizado actualmente es la oxidación de ciclohexano en dos etapas. En la primera, se oxida ciclohexano con aire para obtener una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona. En la segunda, la mezcla anterior se oxida con ácido nítrico para formar ácido adípico.

A partir de 1940 se realizan varios intentos para llevar a cabo el proceso en una sola etapa de oxidación con aire, pero los resultados obtenidos no son satisfactorios debido a que se logran valores excesivamente pequeños de la conversión y del rendimiento. En 1970 se plantea un procedimiento que permite obtener, en una etapa, rendimientos del 70-80 por 100 de ácido adípico y conversiones de ciclohexano del 80-90 por 100. Este procedimiento se basa en la incorporación de ácido acético al medio de reacción para aumentar considerablemente la solubilidad de las sales metálicas empleadas como catalizador. Con ello, se consigue aumentar la velocidad de reacción, sin tener que elevar la temperatura para que la selectividad en ácido adípico sea elevada. La información bibliográfica disponible, normalmente bajo patente, permite fijar el intervalo de las variables de operación: temperatura, 75-100° C; presión parcial de oxígeno, 0,6 a 30 atm.; tiempo de reacción 1,5-6 h.; relación molar de ácido acético/ciclohexano, 1,5-7; concentración de catalizador (acetato de cobalto), 0,001-0,1 M. Sin embargo, el esfuerzo dedicado para lograr una interpretación del proceso es muy escaso, incluso en aspectos de importancia práctica, como la influencia de promotores, de agua, etc.

Debido a la naturaleza de las especies químicas involucradas en la obtención de ácido adípico, pueden existir, además de las fases necesarias para que tenga lugar la reacción, dos nuevas fases. La presencia de sólidos se debe al catalizador y al ácido adípico, ambos parcialmente solubles en el medio de reacción. La formación de dos fases líquidas tiene su origen en la incorporación de agua al medio de reacción, bien como aditivo inicial o bien como coproducto de reacción.

La etapa química del proceso global, siguiendo un mecanismo de radicales en cadena, presenta diferencias importantes con las reacciones de oxidación convencionales (oxidaciones térmicas o con pequeñas concentraciones de catalizador). Las elevadas concentraciones de catalizador hacen posible la interacción directa del catalizador con los sustratos a oxidar. Esta interacción ocasiona la iniciación de cadena, alterando el mecanismo de oxidación y dando lugar a velocidades de reacción elevadas a temperaturas relativamente bajas.

Para proponer un esquema de las reacciones del proceso es necesario disponer de un método de análisis que permita identificar el mayor número posible de las especies químicas presentes en el medio de reacción sin necesidad de transformarlas. Con este fin se ha desarrollado un método de análisis cuantitativo por cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa, complementado con cromatografía gas-líquido, espectroscopía ultravioleta y espectrofotometría de masas. Se han identificado 15 especies químicas cuya naturaleza es la misma que la de las especies identificadas, por otros procedimientos, en la oxidación convencional de ciclohexano.

En el análisis cinético de los resultados experimentales se ha tenido en cuenta la fenomenología descrita anteriormente. Debido a la gran complejidad del proceso, pueden proponerse diferentes interpretaciones para algunos resultados experimentales, lo que aconseja una planificación de la experimentación que permita separar distintos fenómenos.

OPTIMACION DEL SISTEMA SECUENCIAL SEDIMENTADOR-FILTRO PARA SEPARAR SOLIDOS QUE DAN TORTAS COMPRESIBLES (*)

A. Vián, J. Tijero, J. Guardiola y E. Guardiola
*Departamento de Química Industrial. Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense*

A method of economical optimizing the solid-liquid separations using a settler-filter assembly is proposed. The settler tank filter size relation is computed as a function of the outlet settler concentration which minimizes the total assembly cost.

A zinc oxihydroxide suspension has been used in order to find out both the time-concentration function and the specific cake resistance.

It can be established from the experiments that the outlet settler concentrations which optimize the settler-filter assembly are close to the inlet concentration in

(*) Presentada en la sesión científica del día 18 de abril de 1983.