

CAPÍTULO 2

OXIDACIÓN CATALÍTICA EN REACTORES TRIFÁSICOS.

Tanto los laboratorios de investigación como la industria química utilizan diferentes tipos de reactores en función del proceso químico desarrollado. Una clasificación general de los reactores químicos podría ser en función de la presencia o no de catalizador en el medio de reacción, así se tendrían:

- Reactores no catalíticos
- Reactores catalíticos.

Los primeros tienen la función de permitir la reacción química entre dos o más reactivos para dar el producto o productos deseados bajo unas condiciones de operación específicas de temperatura, presión, flujos, etc. Evidentemente, el diseño del reactor es un factor clave para optimizar el proceso, es decir, para obtener las mayores conversiones y selectividades posibles.

Los segundos cumplen el mismo papel que los anteriores con la diferencia que en el medio de reacción está presente un catalizador, que es el óptimo para que la reacción se produzca adecuadamente.

Los reactores catalíticos se pueden clasificar según la fase en que se encuentra el catalizador respecto al medio de reacción, así se tendrá:

- Reactores catalíticos homogéneos.
- Reactores catalíticos heterogéneos.

Los primeros tanto los reactivos como el catalizador se encuentran a la misma fase. Un ejemplo de estos tipos de reactores en el ámbito de las tecnologías de tratamiento de aguas es el reactivo de Fenton. Así las sustancias orgánicas, el agua oxigenada y los cationes ferrosos, que cumplen la función de catalizador, están disueltos en agua formando una única fase.

Los segundos los reactivos y el catalizador se encuentran en fases diferentes, siendo la fase del catalizador sólida, mientras que las fases de los reactivos pueden ser gas o líquido o las dos. Por este motivo también se puede hacer una clasificación de los reactores catalíticos heterogéneos en:

- Reactores catalíticos heterogéneos bifásicos.
- Reactores catalíticos heterogéneos trifásicos.

Un ejemplo de los reactores bifásicos correspondería a la oxidación de sustancias orgánicas utilizando agua oxigenada y un catalizador, ya que el agua y los reactivos forman una única fase líquida, mientras que el catalizador forma la fase sólida, dando lugar a un sistema del tipo L-S. En el caso que se vaporice la solución acuosa y se utilice el aire como reactivo utilizando un catalizador sólido, se tendría un sistema del tipo G-S.

En el caso de los reactores trifásicos intervienen las tres fases, una gaseosa, que podría ser el aire o el oxígeno, una líquida, que sería la disolución acuosa conteniendo las sustancias orgánicas, y, finalmente una sólida, que consistiría en el catalizador, de esta manera es forma un sistema del tipo S-L-G.

En este capítulo se describen los diferentes reactores catalíticos heterogéneos trifásicos, y se justifica la elección de los reactores utilizados en la oxidación del fenol y 2-clorofenol realizados en este trabajo.

2.1- Reactores trifásicos.

En los últimos años los estudios de oxidación catalítica de los contaminantes en aguas residuales han tomado una gran importancia (231,233). La función de los reactores trifásicos es permitir poner en contacto la fase acuosa que contiene los contaminantes a oxidar con la fase gaseosa oxidante, aire u oxígeno, sobre la superficie de un catalizador sólido donde tiene lugar la reacción.

Diferentes reactores son utilizados en el uso de diferentes procesos catalíticos a escala laboratorio o industrial. Estos reactores se pueden clasificar de diferentes formas, unas de las cuales pueden ser según el estado en que trabajan (estado estacionario o estado no estacionario) o bien según el tipo de lecho catalítico (lecho fijo o lecho móvil). (309-332)

2.1.1- Reactores con régimen estacionario y no estacionario.

Si la clasificación de los reactores se rige en función del estado de operación en que trabajan, los diferentes reactores se pueden dividir en dos grandes grupos, según se muestra en la Figura 2.1. (309-332)

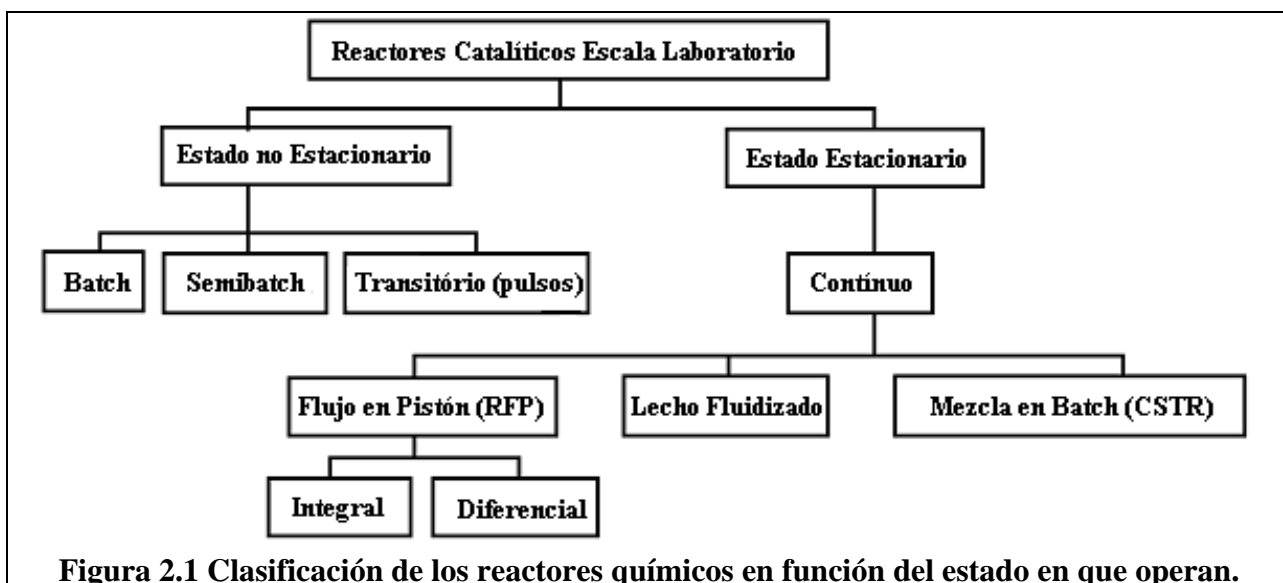


Figura 2.1 Clasificación de los reactores químicos en función del estado en que operan.

2.1.1.1- Reactores con régimen estacionario.

Estos tipos de reactores reciben este nombre ya que la temperatura y la concentración en cualquier punto del reactor es constante respecto el tiempo, también se clasifican como reactores continuos. Se pueden dividir en: reactores de flujo en pistón (RFP), reactores de lecho fluidizado y reactores de mezcla en Batch (CSTR). ([309-322](#))

- Los reactores de flujo en pistón están formados por un tubo donde en su interior esta empacado un sólido que es el catalizador. El flujo reactivo, formado por gas y líquido, circula dentro del reactor con un régimen turbulento, moviéndose como si fuera un pistón en la dirección axial, lo cual asegura una ausencia de gradientes en la dirección radial de temperatura, velocidad y concentración. Dependiendo de la conversión conseguida, se dividen en reactores integrales, si superan el 5%, y en reactores diferenciales, si están por debajo de este valor.
- Los reactores de lecho fluidizado también están formados por un tubo donde en su interior esta ubicado un catalizador sometido a una agitación provocada por el flujo ascendente del líquido y del gas que mantienen las partículas del catalizador en suspensión.
- Los reactores continuos perfectamente agitados consisten en un tanque donde hay unas entradas y salidas continuas de flujo gaseoso y líquido, y las partículas de catalizador se mantienen en suspensión por efecto de una agitación mecánica, siempre y cuando el tamaño de partícula sea inferior a 1 mm. Si el diámetro es superior al enunciado, es conveniente retenerlos en una malla metálica, en este último caso son conocidos como reactores en cesta.

2.1.1.2- Reactores con régimen no estacionario.

En estos reactores las condiciones varían con el tiempo. Dentro de este apartado se incluyen los reactores batch, reactores semibatch y reactores transitorios. ([309-321](#))

- En los reactores batch el catalizador y todas las especies reactivas son cargadas dentro del recipiente y conducidas para reaccionar como función de tiempo real, bajo unas condiciones de temperatura y presión. Dependiendo de la forma en que se introduzcan el catalizador y la densidad del fluido, se puede operar como un reactor *slurry* o reactores con cesta.
- En reactores semibatch, uno o más de los reactivos son cargados en la forma batch, dentro del recipiente de reacción, mientras que el correactivo fluye continuamente.
- Los reactores transitorios son reactores continuos que operan bajo condiciones no estacionarias. En estos reactores se provoca una perturbación en las condiciones de reacción, y la respuesta obtenida en función del tiempo se utiliza para obtener la información cinética.

En la Figura 2.2 se muestra el esquema de los reactores comentados anteriormente clasificados según los modos de operación y el sistema de reacción.

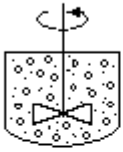
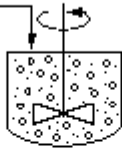
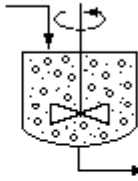
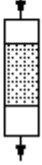

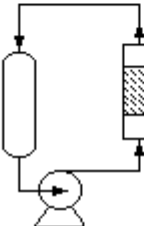
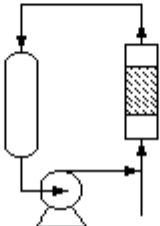
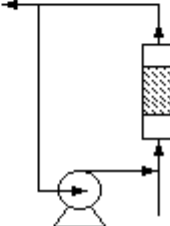
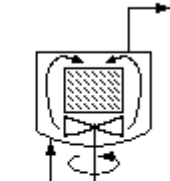
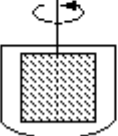
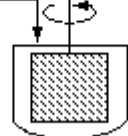
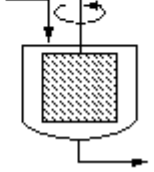
	Batch	Semibatch	Continuo	Fases
Slurry				L-S G-L-S
Lecho Fijo				G-S G-L G-L-S
Lecho Fluidizado				G-S
Reciclo Externo				L-S G-S
Reciclo Interno				L-S G-S
Reactores con Cesta				L-S G-S G-L-S

Figura 2.2 Clasificación de los reactores químicos según los modos de operación y el sistema de reacción.

2.1.2- Reactores con lecho catalítico fijo o móvil.

Si la clasificación de reactores se restringe al tipo de lecho catalítico, entonces los reactores trifásicos catalíticos más utilizados en la industria química se pueden clasificar en dos grandes grupos: ([309-322](#))

- Reactores de lecho móvil, se caracterizan por tener el catalizador sólido suspendido o en cesta, y está en movimiento. Dentro de estos se incluyen los de lecho fluidizado y los de *slurry*.
- Reactores de lecho fijo, el catalizador sólido está de forma estacionaria.

En los reactores de lecho fijo el sólido catalítico se encuentra estático y totalmente empacado dentro del reactor, y son la fase líquida y la gaseosa las que circulan entre las partículas de este.

2.1.2.1- Reactores de lecho catalítico móvil.

En los reactores de lecho móvil el catalizador se encuentra en suspensión en el sí de la fase líquida. Para que las partículas de catalizador se mantengan en suspensión, la agitación del reactor ha de ser importante. Esta misma agitación mezcla los productos y los reactivos, homogeneizando sus concentraciones en todo el reactor. Por ello los reactores de lecho fluidizado se comportan como reactores de mezcla perfecta en cuestiones de diseño.

En los reactores de lecho fluidizado se utiliza un diámetro de partícula de catalizador menor que en los reactores empacados (0.1mm por lecho móvil y 1-5mm por lecho fijo). Este hecho es una necesidad para mantener las partículas en una suspensión lo más homogénea posible. El hecho que las partículas de catalizador no tengan que soportar ninguna tensión, su resistencia mecánica puede ser baja, y por tanto su tamaño pequeño. La principal ventaja de la

utilización de diámetro de partícula reducido es que la transferencia de materia y de energía es más rápida.

Estos tipos de reactores se caracterizan también por operar con relaciones de caudal de líquido respecto al volumen de catalizador muy elevadas. Este hecho favorece la reacción homogénea que tiene lugar en la fase líquida, en estos reactores la proporción de productos que provienen de esta puede ser considerable respecto al total.

Referente al tipo de operación, los reactores de lecho fluidizado pueden operar en continuo el líquido y el gas, o bien el gas en continuo y el líquido en discontinuo. Cuando operan en continuo, a la salida del líquido es necesario un dispositivo que separe el catalizador de los productos de reacción.

Los reactores de lecho fluidizado se pueden clasificar según el tipo de agitación en:

- Reactores mecánicamente agitados o *slurry*, en los que las partículas de catalizador se mantienen en suspensión por efecto de una agitación mecánica.
- Reactores de lecho fluidizado, la agitación es provocada por el flujo ascendente del líquido y del gas que mantienen las partículas del catalizador en suspensión.

En los reactores mecánicamente agitados la transferencia de materia y energía es más eficaz, y la distribución de partículas también es más uniforme que en los de lecho fluidizado. En contrapartida en los reactores agitados mecánicamente se produce una mayor erosión mecánica del catalizador. En la Figura 2.3 se presenta los perfiles de concentración en un reactor mecánicamente agitado o *slurry*.

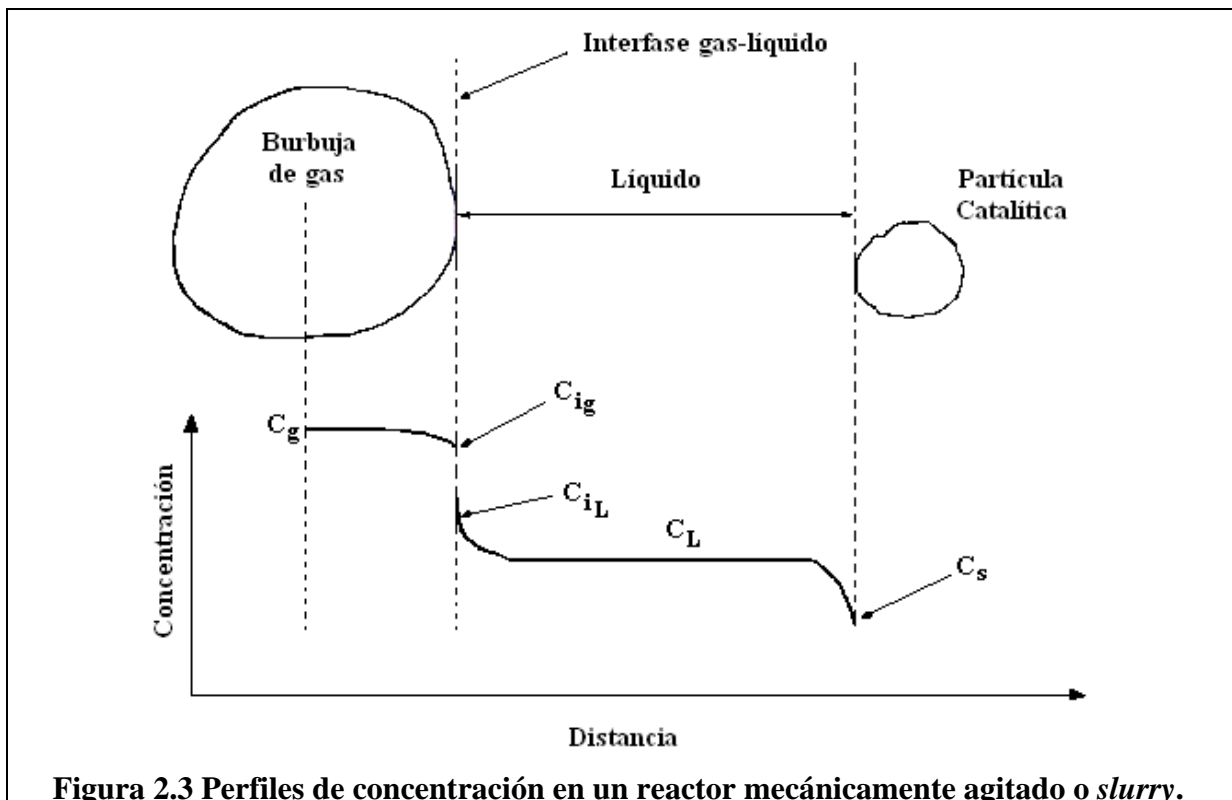


Figura 2.3 Perfiles de concentración en un reactor mecánicamente agitado o *slurry*.

Los reactores de lecho fluidizado no presentan problemas de desgaste del catalizador y el diseño de estos es más simple que los mecánicamente agitados, ya que no hay partes móviles, y estos últimos necesitan una adecuada provisión de materiales de recambio.

Respecto a las necesidades de energía, son más grandes para un reactor mecánicamente agitado que para la columna de bombeo.

En la Figura 2.4 se muestra un esquema de los diferentes tipos de reactores trifásicos de lecho móvil que corresponden a:

- Lecho fluidizado .
- Columna de bombeo.
- Reactor *slurry* mecánicamente agitado.

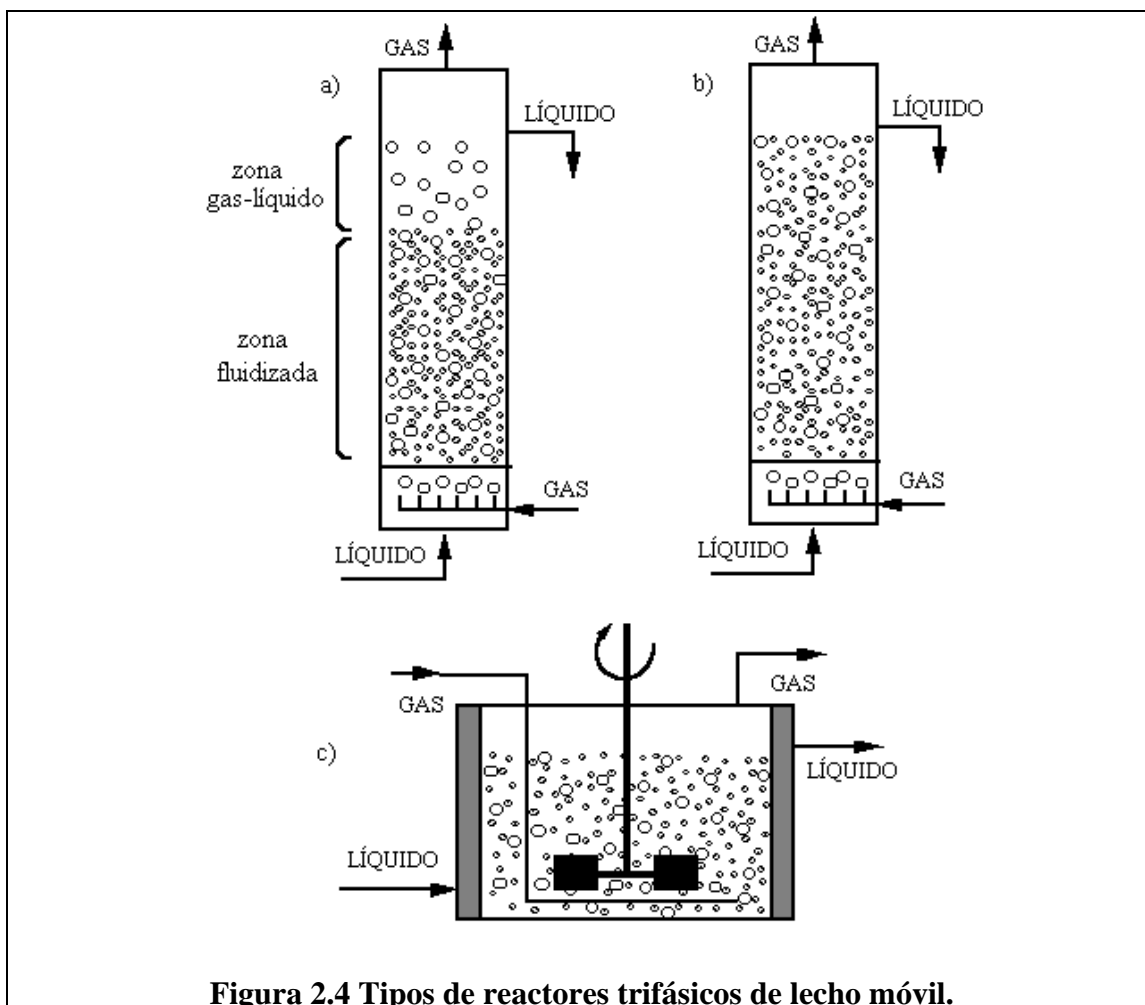


Figura 2.4 Tipos de reactores trifásicos de lecho móvil.

Dependiendo del tipo de entradas y salidas de flujos en la que se desarrolla el reactor *slurry* mecánicamente agitado puede operar como un reactor tipo batch, semibatch, transitorio o CSTR. En la Figura 2.5 se muestran los diferentes tipos de operación con este tipo de reactor, siendo:

1. Reactor *Slurry* tipo Batch
2. Reactor *Slurry* tipo semibatch
3. Reactor *Slurry* tipo CSTR

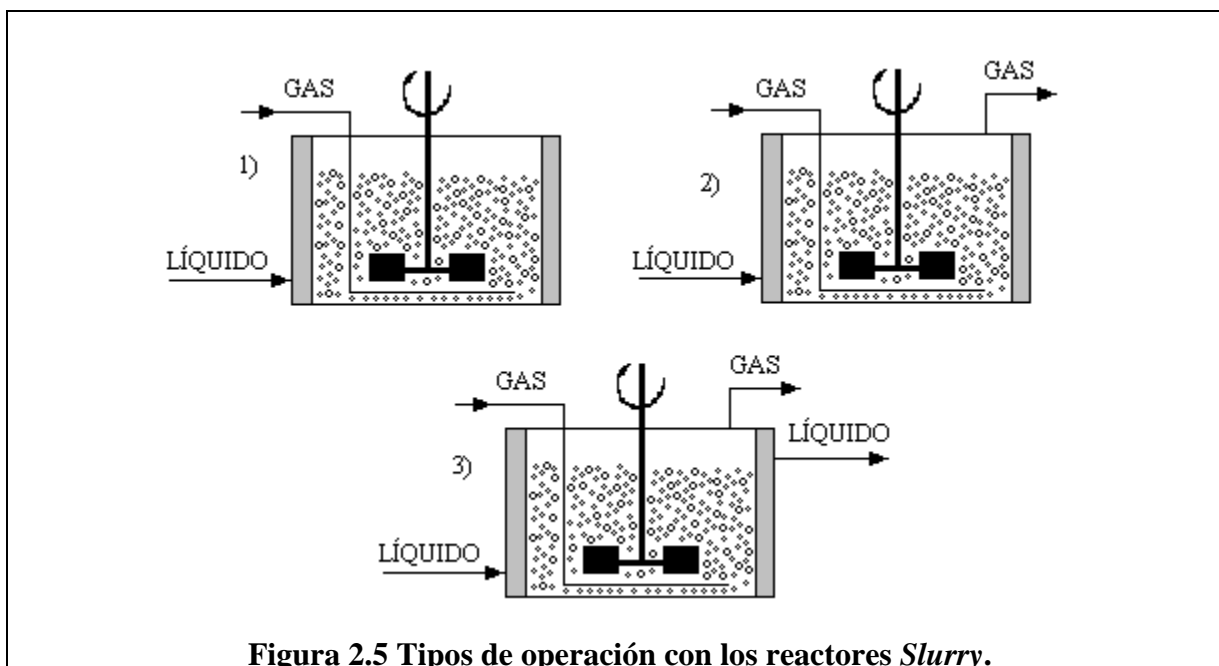


Figura 2.5 Tipos de operación con los reactores *Slurry*.

2.1.2.2- Reactores de lecho catalítico fijo.

Los reactores de lecho fijo se caracterizan por el hecho que una corriente líquida y un de gaseosa atraviesan un lecho fijo formado por partículas, bien de catalizador, bien de material inerte o bien de ambos materiales conjuntamente, alojados dentro de un reactor tubular, que ayudan a poner en contacto las dos fases; por esta razón se comportan como un reactor de flujo pistón. (309-332)

En estos reactores el diámetro de partícula tiene que ser más grande que en los de lecho móvil porque las partículas situadas en la parte inferior del reactor tienen que soportar el peso de todo el catalizador que se encuentra por encima suyo. La transferencia de materia es más lenta que en reactores de lecho móvil porque el diámetro de partícula es más grande, y además no hay agitación. A pesar que la transferencia de materia es lenta, como que la relación entre la masa de catalizador y el volumen de reactor es grande, se obtienen velocidades de reacción por volumen de reactor elevadas.

Respecto a la transferencia de energía, esta es poco eficaz ya que la conductividad térmica del soporte es baja, al tratarse de materiales muy porosos y a veces refractarios. Esta característica provoca que el control de la temperatura sea difícil y que se puedan producir puntos calientes en el reactor. A diferencia de los reactores de lecho fluidizado, en estos reactores es poco significativa la reacción homogénea porque la relación entre el volumen de líquido y el de catalizador es muy pequeña.

Según la forma en que circulan los flujos de gas y de líquido en los reactores de lecho fijo pueden operar de tres formas diferentes:

- a) Flujos en cocorriente de bajada del gas y líquido.
- b) Flujo de bajada del líquido y flujo en contracorriente de subida del gas.
- c) Flujos en cocorriente de subida del gas y líquido.

En la Figura 2.6 se muestra esquemáticamente las diferentes formas de operar de estos tipos de reactores.

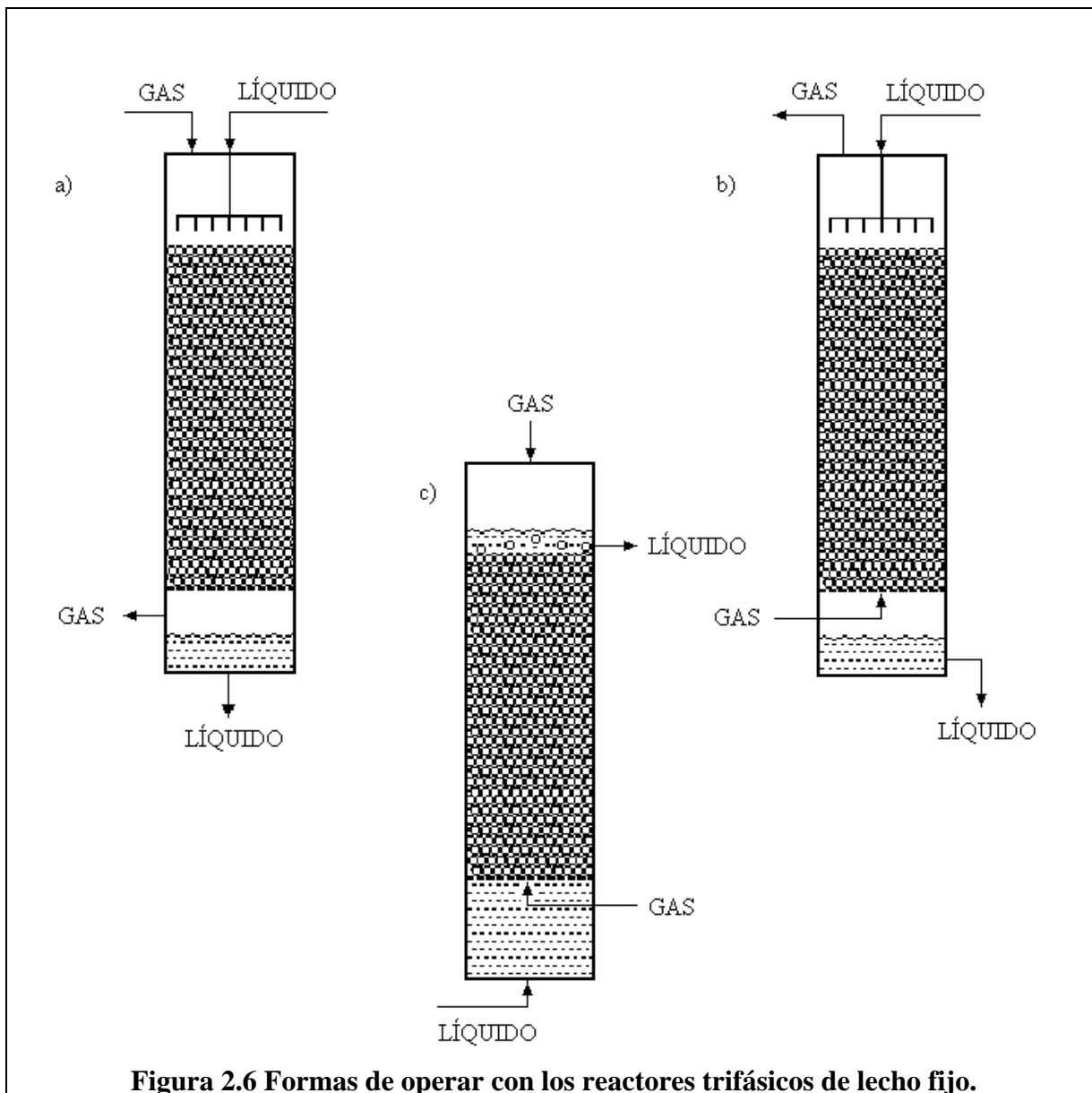
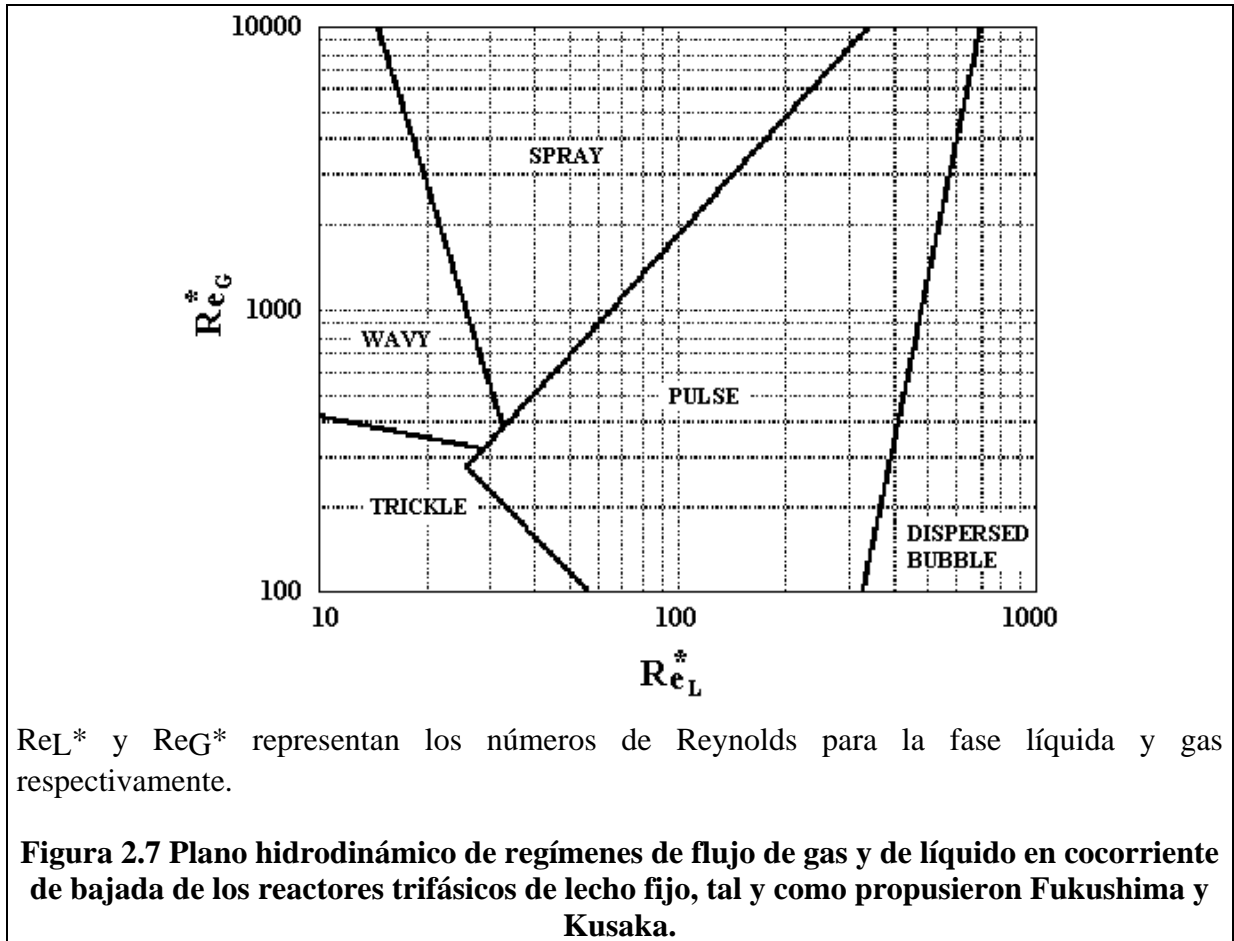


Figura 2.6 Formas de operar con los reactores trifásicos de lecho fijo.

En función de las propiedades físicas y de las velocidades de circulación de las fases líquida y gaseosa, se pueden distinguir diferentes regímenes de flujo que determinan las características principales del funcionamiento de los reactores trifásicos de lecho fijo con flujo de gas y de líquido en cocorriente de bajada tal y como propusieron Fukushima y Kusaka en la Figura 2.7: ([318](#), [324-326](#))



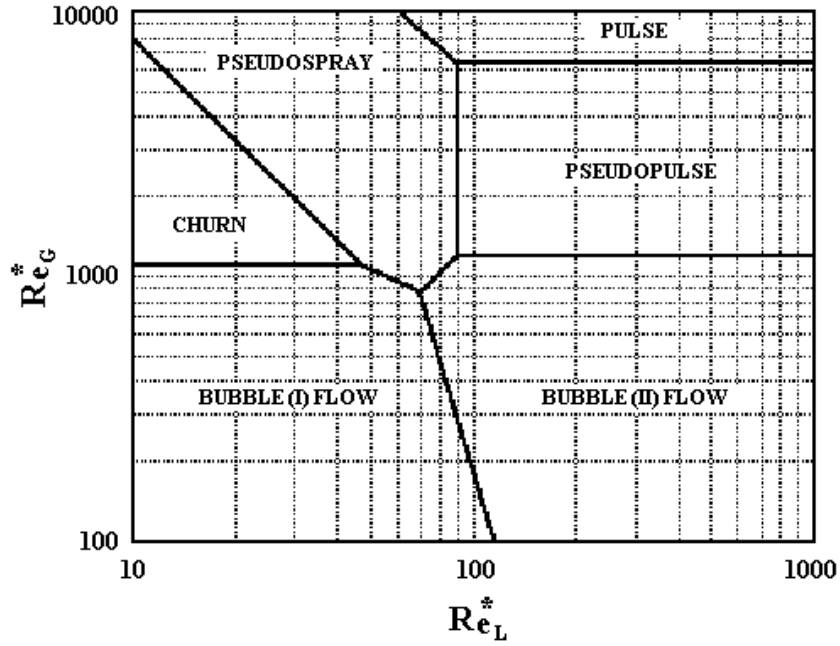
Los regímenes que se describen son:

- Régimen de goteo (*Trickle Flow*). Este régimen aparece a bajas velocidades tanto para la fase líquida, que gotea mojando todo el catalizador, como para la gaseosa (0.01-0.3 cm/s para el líquido y 2-45 cm/s para el gas en plantas piloto, 0.1-2.0 cm/s para el líquido y 15-45 cm/s para el gas en reactores comerciales). En este régimen, el flujo de una de las fases no se ve significativamente afectada por el flujo de la otra. Por otra parte, la zona de interacción de ambas fases es pequeña.
- Regimen de pulsos (*Pulsing Flow*). Este tipo de régimen se da cuando las velocidades del líquido y del gas son elevadas. El régimen se caracteriza por el hecho que al inicio del reactor los canales de flujo entre el

empacado son taponados por el líquido. Por esta razón la presión del gas aumenta y hace subir el tapón de líquido a lo largo del reactor. Inmediatamente el líquido forma un nuevo tapón a la entrada del reactor que sigue el mismo proceso, y así sucesivamente. Este fenómeno provoca tener en el reactor dos zonas diferenciadas, una de líquido con pequeñas burbujas de gas, y la otra de gas con el líquido mojando la superficie del catalizador. Estas dos zonas se encuentran alternativamente apiladas y se desplazan con el flujo atravesando el lecho empacado. Este régimen se conoce como régimen de alta interacción.

- Régimen de *spray* o pulverización (*Spray Flow*). Este régimen se obtiene cuando la velocidad del gas es alta y la velocidad del líquido es muy pequeña. Esta diferencia de velocidades provoca que el líquido baje en forma de gotas dispersas entre la fase continua gaseosa.
- Régimen de burbujeo (*Bubble Flow*). Este régimen se obtiene cuando la fase continua, líquida, tiene unos caudales elevados, con velocidades superiores a 3 cm/s, y la fase dispersa, gaseosa, tiene caudales bajos. En este caso el gas sube en forma de pequeñas burbujas que atraviesan el líquido

La otra forma de operar con estos reactores es con flujos de gas y de líquido en cocorriente de subida, aunque estos son menos utilizados que los anteriores. Los planos hidrodinámicos de regímenes de flujos en estas condiciones se presentan en la Figura 2.8, tal y como propusieron Fukushima y Kusaka ([318](#), [329](#), [332](#))



Re_L^* y Re_G^* representan los números de Reynolds para la fase líquida y gas respectivamente.

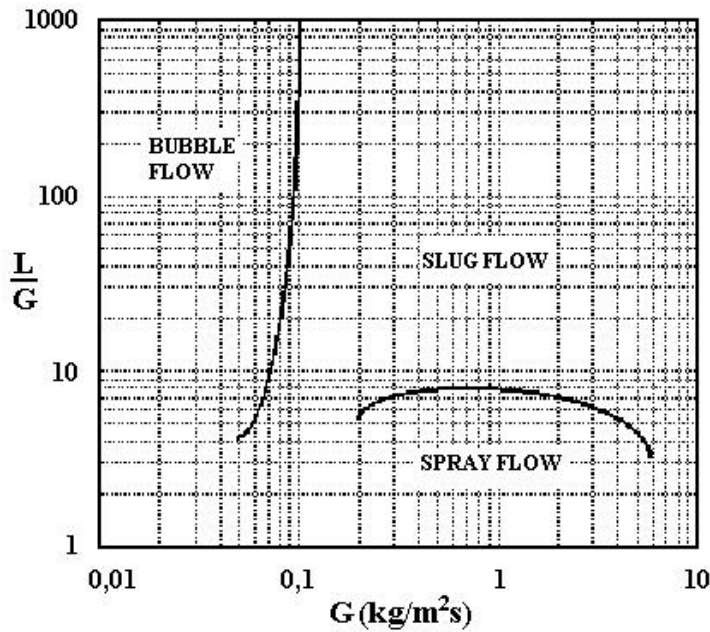


Figura 2.8 Planos hidrodinámicos de regímenes de flujo de gas y de líquido en corriente de subida de los reactores trifásicos de lecho fijo, tal y como propusieron Fukushima y Kusaka.

2.2. Oxidación catalítica en reactores semibatch y de lecho de goteo.

Una vez analizados los diferentes reactores trifásicos y los diversos regímenes de flujos posibles, se ha escogido dos tipos de reactores:

- Reactor de lecho móvil: reactor semibatch tipo *slurry* donde la disolución que contiene el fenol o 2-clorofenol es la fase discontinua, mientras que la fase continua es el aire como reactivo oxidante.
- Reactor de lecho fijo: reactor trifásico de lecho empacado operando en régimen de goteo para llevar a término la oxidación del fenol en solución acuosa, sobre un catalizador sólido y utilizando aire como oxidante.

La elección se ha basado en las ventajas que presentan estos tipos de reactores respecto al resto de reactores trifásicos para nuestra reacción en concreto.

Algunas de las ventajas que presenta el reactor de lecho móvil semibatch tipo *slurry* son: ([309-322](#))

- Una gran capacidad para transferir calor para proveer un buen control de temperatura.
- Un elevado potencial de proporción de reacción por unidad de volumen de reactor siempre y cuando el catalizador tenga una elevada actividad.
- La distribución del catalizador es relativamente uniforme.
- Recuperación fácil del calor.
- Adaptabilidad a cada proceso de flujo.

- Pueden permitir operaciones con una efectividad de catalizador aproximada a la unidad, de especial importancia si las limitaciones de difusión causan la rápida degeneración o pobre selectividad.
- A nivel de investigación científica, la relación resultados-tiempo es elevada, siempre y cuando el tiempo de residencia sea próximo a la estanqueidad, como es el caso de los reactores batch o semibatch.

Para el diseño y utilización de este tipo de reactor hace falta tener en cuenta una serie de factores característicos de los reactores semibatch tipo *slurry* y que pueden afectar su funcionamiento:

- El tamaño de partícula del catalizador a utilizar tendrá que ser el adecuado y lo suficientemente pequeño para evitar problemas de difusión interna que afectarían la velocidad de reacción.
- El diámetro de partícula puede variar en el transcurso de la reacción dado que el catalizador está sometido a un desgaste mecánico.
- La recuperación del catalizador por filtración puede causar problemas con la posible dificultad en el taponamiento de los filtros, y los costes de los sistemas de filtración pueden ser una porción sustancial del capital de inversión.
- La elevada proporción de líquido-sólido en un reactor de lecho móvil favorece las reacciones homogéneas siendo estas más importantes, siempre y cuando la fase sólida activa del catalizador pase a la fase líquida.

Algunas de las ventajas que presenta el reactor de lecho fijo empacado operando en régimen de goteo son: ([309-332](#))

- La reacción en fase homogénea es prácticamente inexistente, evitándose así la formación de polímeros que desactivarían el catalizador, observada en reactores batch.
- El tipo de flujo para el líquido se aproxima al flujo pistón, consiguiéndose elevadas conversiones.
- Ofrece una gran superficie de contacto entre la fase líquida y la gas, permitiendo mantener la concentración de oxígeno en el agua prácticamente constante, a pesar de la baja solubilidad del oxígeno en las condiciones de trabajo.
- Gran versatilidad, pueden trabajar en un amplio rango de presiones y temperaturas.
- Las pérdidas de catalizador son mínimas.
- Ausencia de partes móviles, evitando así problemas mecánicos.
- Bajo coste de fabricación y de operación.

Para el diseño y utilización de este tipo de reactor hace falta tener en cuenta una serie de factores característicos de los reactores de goteo y que pueden afectar su funcionamiento:

- El tamaño de partícula del catalizador a utilizar tendrá que ser el adecuado para evitar una excesiva pérdida de carga en el reactor, que afectaría directamente la eficiencia y al funcionamiento hidrodinámico del reactor, y lo suficientemente pequeño para evitar problemas de difusión interna que afectarían a la velocidad de reacción.

- El líquido *Holdup*, que es la fracción de volumen de líquido retenida dentro del reactor en un instante determinado. Este valor es la suma del *Holdup* interno, que es el líquido retenido dentro de los poros del catalizador, y el *Holdup* externo que es el volumen de la película de líquido que recubre las partículas del catalizador. El valor del *Holdup* depende principalmente de los caudales de líquido y gas, y de la geometría, porosidad y medida de partícula del catalizador. A partir del *Holdup* podemos obtener información de la relación entre la cantidad de líquido y sólido (catalizador) presente en el reactor, lo cual afecta tanto a la cinética como a la hidrodinámica del sistema.
- El correcto mojado del catalizador, que es un factor básico para conseguir un óptima utilización del catalizador. Podemos distinguir entre el mojado interno y el mojado externo del catalizador. El mojado interno tiene en cuenta la superficie interna del catalizador y es una medida del área activa disponible para los reactantes, y por tanto el máximo posible de utilización del catalizador cuando la difusión entre partículas es negligible. Mientras que el mojado externo del catalizador está referido al área externa del catalizador y su eficiencia es fundamental sobretodo para sistemas donde la resistencia externa a la transferencia de materia sea significativa. En la Figura 2.9 se presentan dos esquemas de los perfiles de concentración para un reactor que opere en un régimen de goteo con flujos de gas y de líquido de bajada.

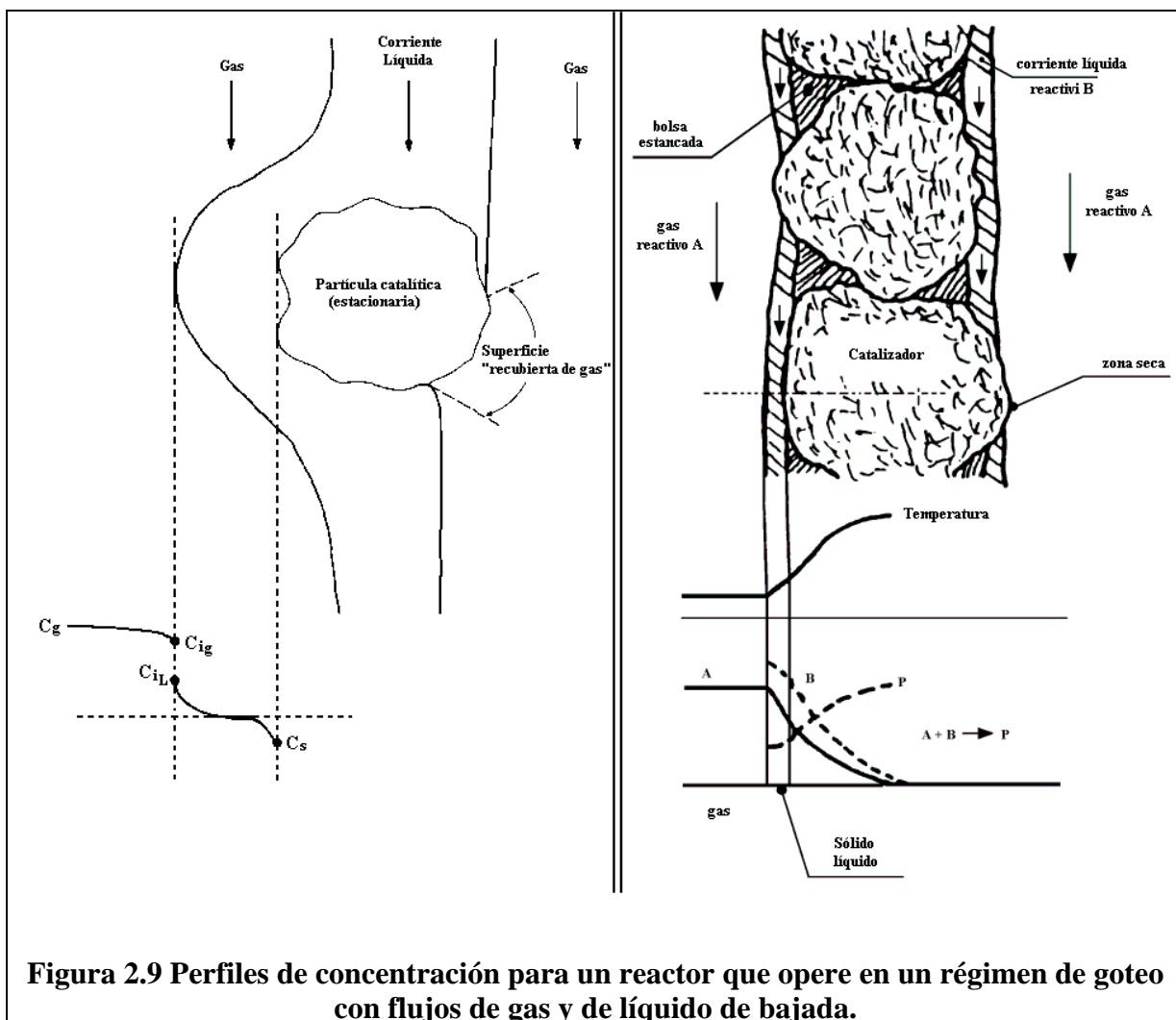
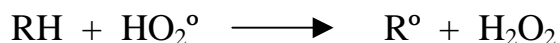
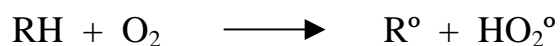


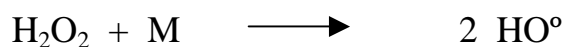
Figura 2.9 Perfiles de concentración para un reactor que opere en un régimen de goteo con flujos de gas y de líquido de bajada.

El mecanismo general de reacción en condiciones húmedas supercríticas o subcríticas propuesto para la oxidación de los compuestos orgánicos es el correspondiente al de una reacción de radicales libres. En ausencia de iniciadores, los radicales libres se forman por la reacción del oxígeno con el enlace C-H más fuerte del compuesto orgánico a oxidar:



Donde R representa el grupo funcional de la sustancia orgánica.

El peróxido de hidrogeno producido se puede descomponer para dar radicales hidroxilos:

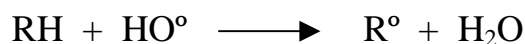


Donde el termino M puede ser una especie homogénea o heterogénea.

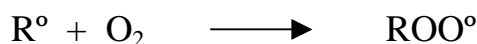
Otra vía por la cual el peróxido de hidrogeno se descompone es proporcionando oxigeno al medio de reacción:



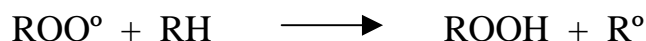
La oxidación de compuestos orgánicos por medio de radicales hidroxilos sigue un mecanismo de captación de hidrogeno:



El radical orgánico R° reacciona con el oxigeno para formar un radical orgánico peroxi ROO° :



Este último producto radical capta un hidrogeno de un compuesto orgánico, produciendo un hidroperóxido orgánico y otros radicales orgánicos:



En el momento que se forman los hidroperóxidos orgánicos, que son compuestos inestables por su elevada reactividad, reaccionan sobre los intermedios de reacción provocando la rotura molecular y la formación de nuevos intermedios con un número de carbonos menor. Estos tipos de reacciones continúan rápidamente hasta la formación de ácido acético o fórmico, que se convierten en dióxido de carbono y agua. La energía de activación

necesaria en este tipo de reacciones de formación de radicales son del orden de 200 kJ/mol.

Sobre esta base se ha propuesto el siguiente mecanismo para la oxidación del fenol en condiciones húmedas supercríticas o subcríticas. Este, como en el anterior caso, es el correspondiente al de una reacción de radicales libres que se inicia con la formación del radical fenoxi por tres vías alternativas, las cuales dependen de las condiciones de reacción.

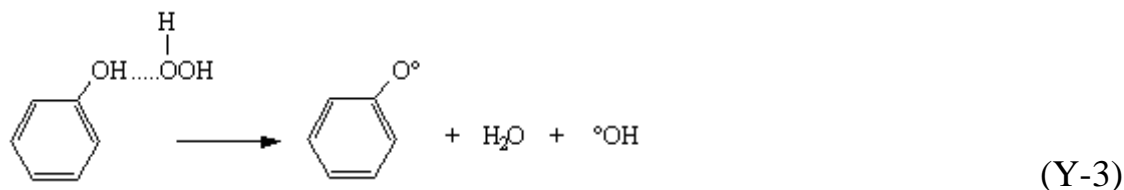
- Por la presencia de oxígeno:



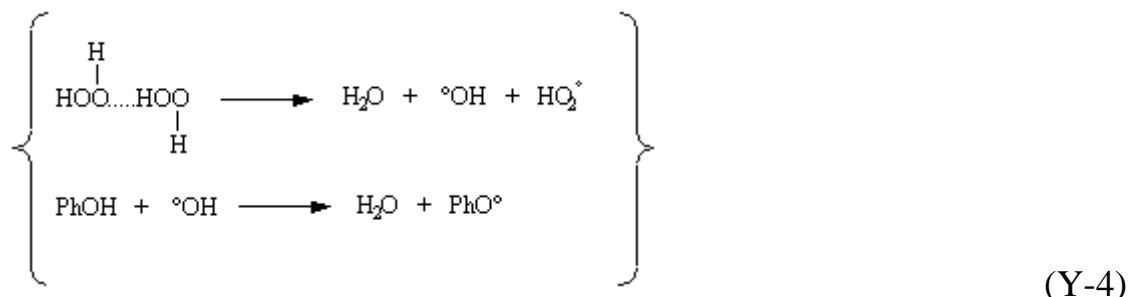
- Por medio térmico:



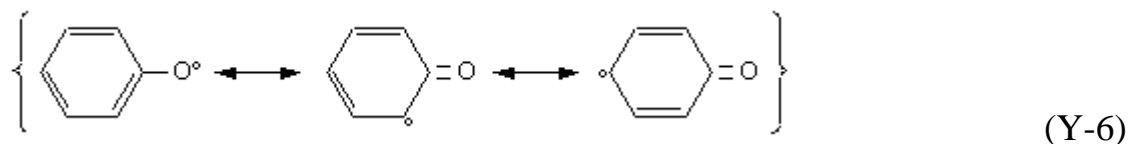
- En el caso en que haya presencia en el medio de reacción de H_2O_2 , el tercer paso de iniciación es:



La formación de los radicales fenoxi también se pueden producir a partir de la presencia de hidroxilos proporcionados por otras vías alternativas como:



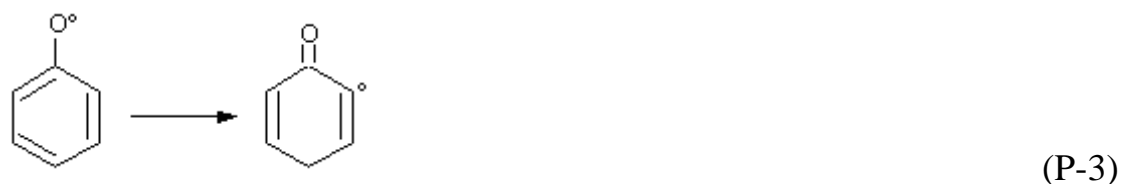
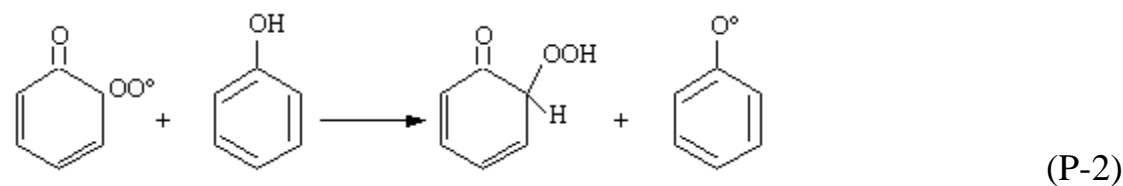
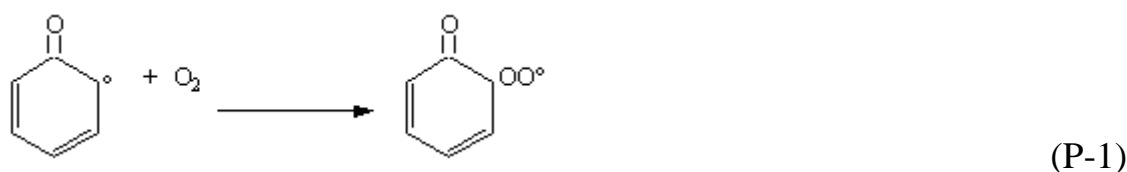
Los radicales fenoxi generados no son estables, y fácilmente se isomerizan según la secuencia siguiente:



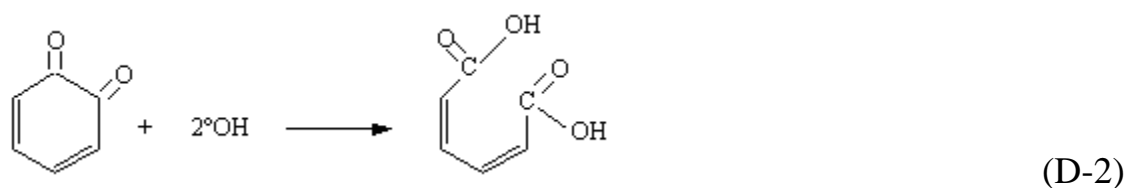
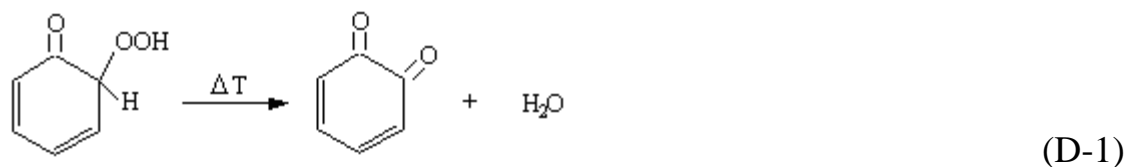
Además de la isomerización, los radicales fenoxi pueden participar en otras reacciones que disminuyen su número, las cuales son:

- reacciones de recombinación (polifenoles),
- reacciones de desproporciónación (fenoles sustituidos por alquilos),
- reacciones de oxidación (O₂).

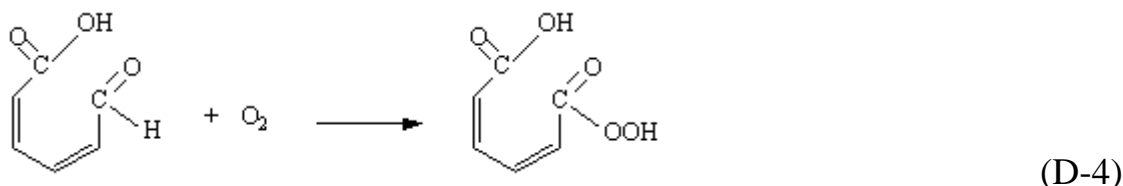
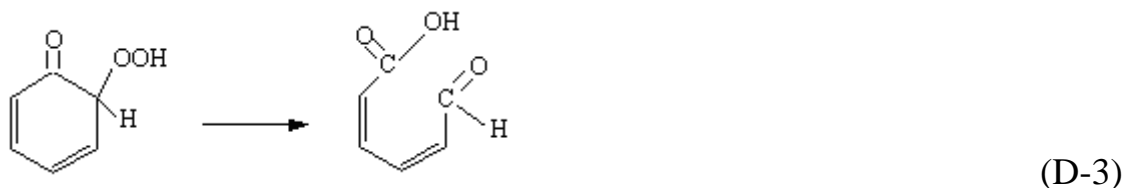
A continuación se muestra el mecanismo de reacción del oxígeno sobre el radical fenoxi, y la descomposición de este último:



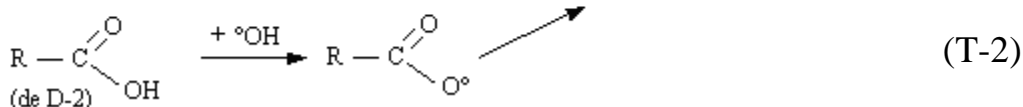
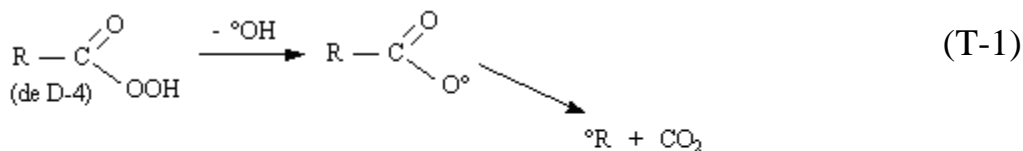
El hidropéroxido formado se descompone como se muestra a continuación:



Alternativamente, el hidroperoxido puede sufrir una migración del hidroxilo dando una ruptura del enlace C-C:



La secuencia oxidativa sigue con:



donde $^{\circ}\text{R}$ sigue oxidándose hasta RO_2° , con la presencia de oxígeno. La iteración continua de este último proceso conduce a la obtención de ácidos simples y estables como el fórmico, acético y propiónico, etc. (ácidos carboxílicos) que pueden ser oxidados totalmente en función de las condiciones de trabajo.

Anteriormente se han mostrado primeramente los mecanismos de reacción en la oxidación de sustancias orgánicas y a continuación los mecanismos de reacción en la oxidación del fenol. Concretamente en la oxidación del fenol, se ha podido ver que los mecanismos de reacción observados se dirigen por una vía u otra dependiendo del tipo de reactor utilizado para el proceso de oxidación.

Los estudios realizados en la oxidación del fenol en reactores Batch muestran un mecanismo de reacción en el cual participan conjuntamente la

reacción heterogénea más la reacción homogénea (274). Esta última es la responsable de la formación de productos poliméricos en el sí de la fase líquida, es decir, que potencian las reacciones de recombinación y las de desproporción. En la Figura 2.10. se muestra el mecanismo de reacción propuesto por Levec para la reacción de oxidación de fenol en un reactor Batch.

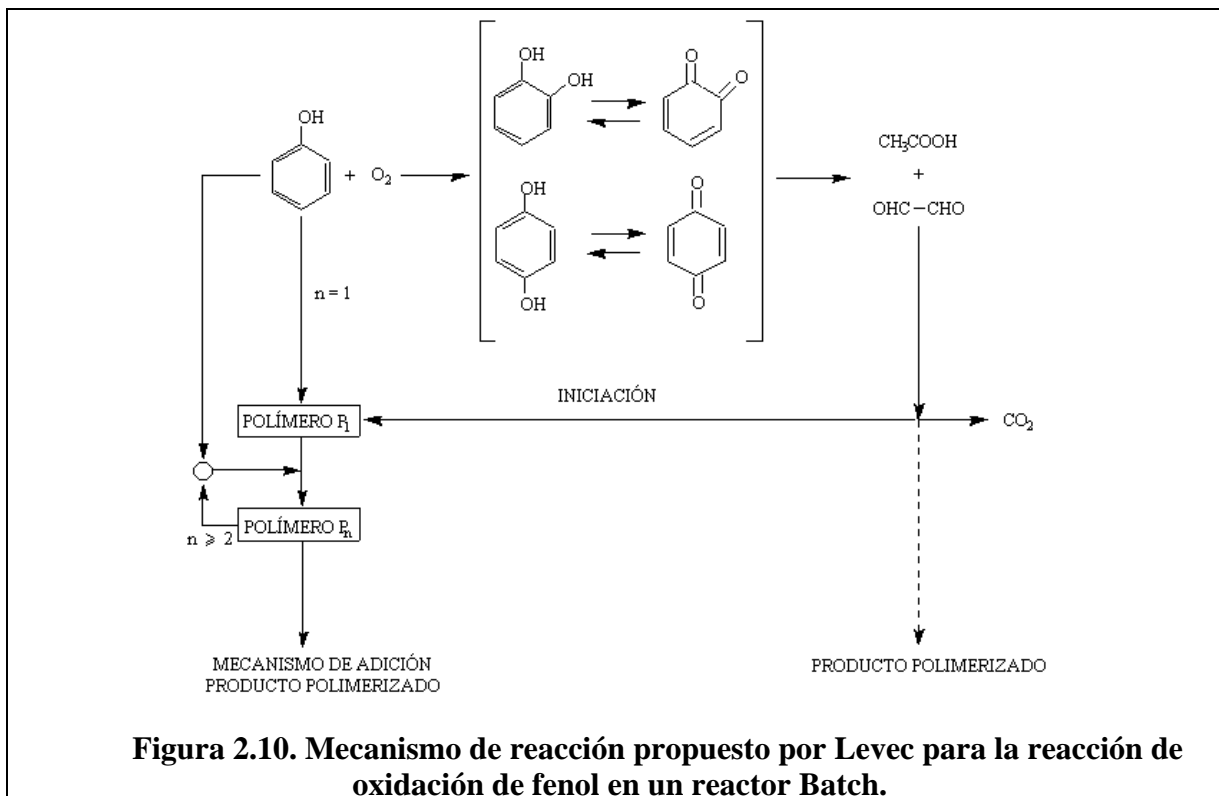
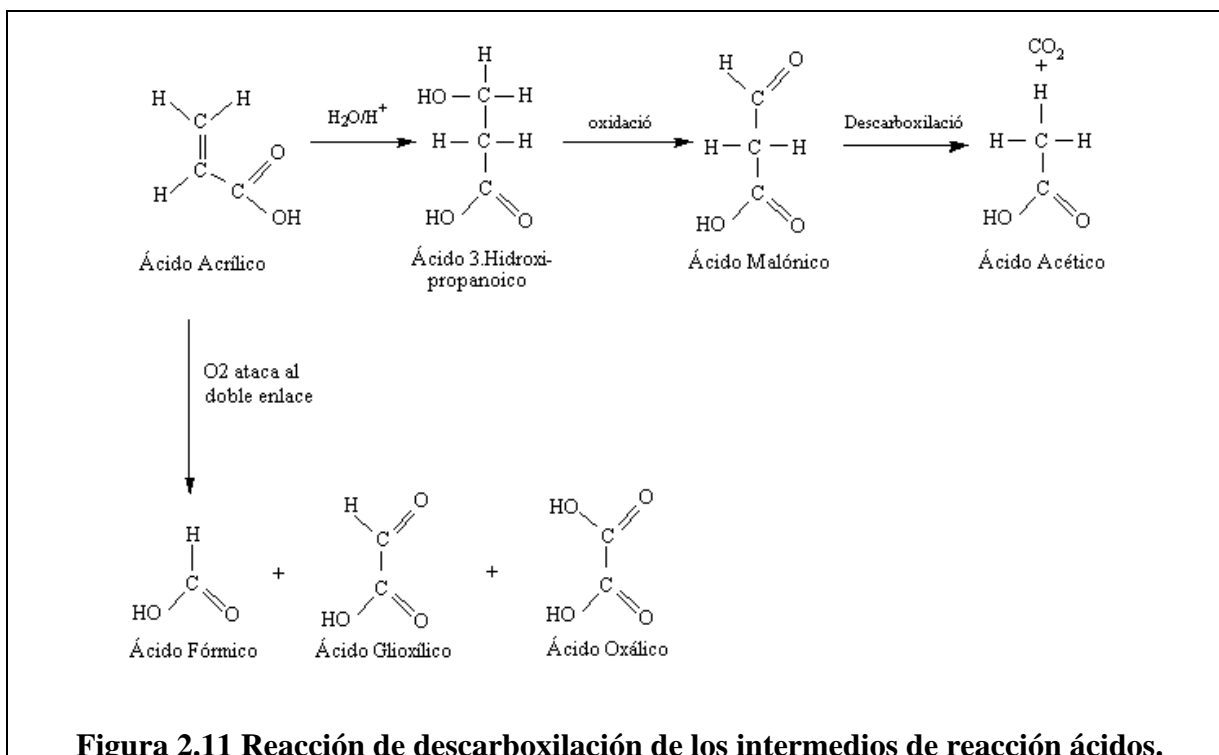


Figura 2.10. Mecanismo de reacción propuesto por Levec para la reacción de oxidación de fenol en un reactor Batch.

A continuación se muestra la reacción de descarboxilación de los intermedios de reacción ácidos para dar ácido acético y dióxido de carbono.



Otros estudios han realizado la oxidación del fenol en un reactor de lecho fijo con régimen de goteo. En este sentido Delvil y Harris presentaron un esquema global del mecanismo de reacción con todos los intermedios de reacción detectados (333). En este tipo de reactor, la reacción sigue un mecanismo de reacción heterogénea, produciéndose, básicamente, todo el proceso de la reacción de oxidación sobre la superficie del catalizador, donde están más favorecidas las reacciones de oxidación que las de recombinación y de disproporción observadas en el reactor batch. En la Figura 2.12 se muestra el mecanismo y los productos de reacción obtenidos en la oxidación del fenol en un reactor de goteo.

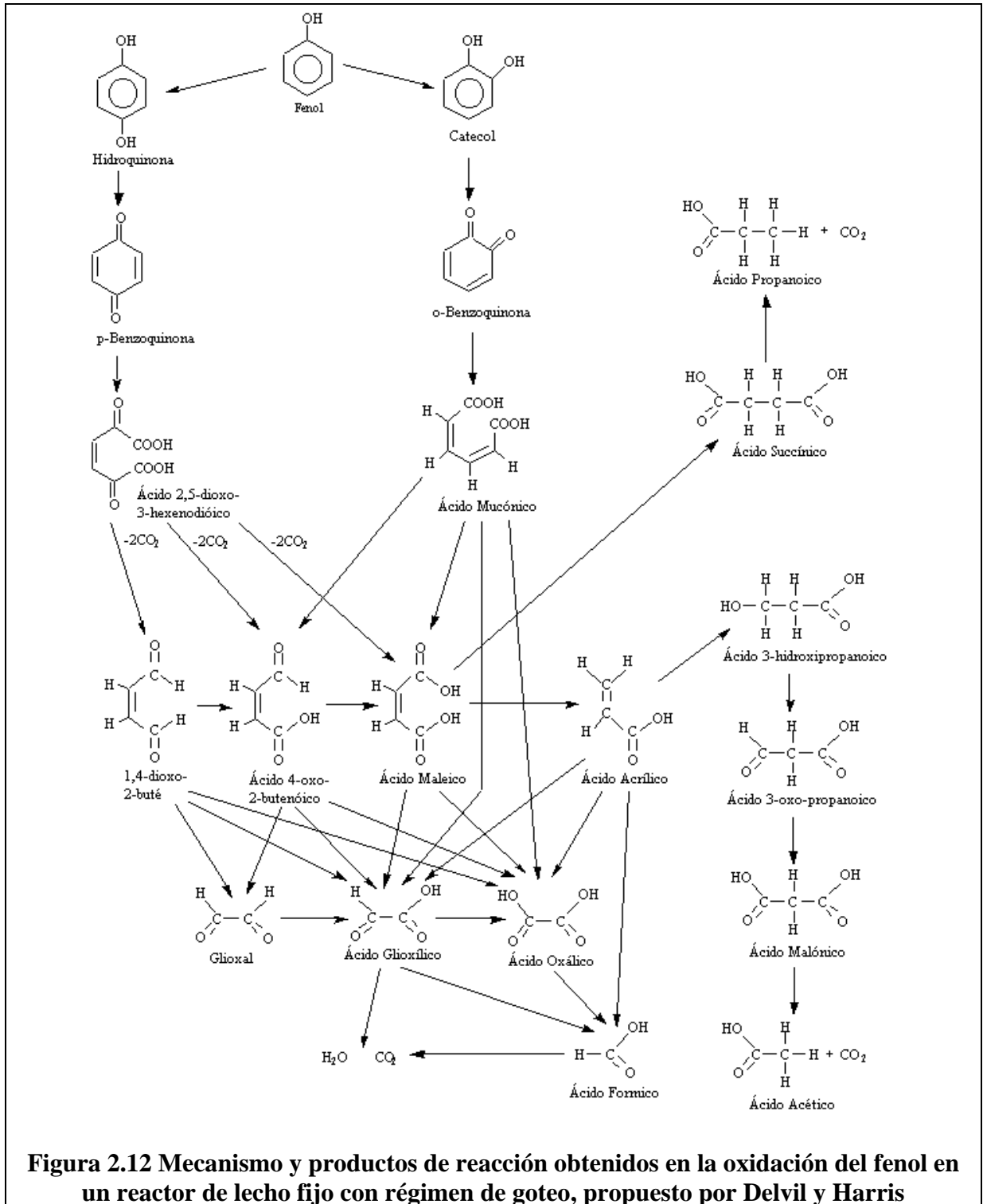


Figura 2.12 Mecanismo y productos de reacción obtenidos en la oxidación del fenol en un reactor de lecho fijo con régimen de goteo, propuesto por Delvil y Harris