

2  
209

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**Escuela Nacional de Estudios Profesionales  
"ZARAGOZA"**



**ESTUDIO TECNICO PARA LA PRODUCCION  
DE ACIDO SORBICO**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A N**  
**JOSE PABLO BLANCO YAHUACA**  
**FILEMON MARTINEZ CARRILLO**



**México, D. F.**

**1987**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE GENERAL

### INTRODUCCION

I	Generalidades.....	1
	1.- Importancia dentro de la Industria Química.....	1
	2.- Propiedades físicas y químicas del producto.....	7
	3.- Rutas generales de síntesis.....	16
II	El Acido Sórbico como aditivo.....	21
	1.- Aditivos.....	24
	2.- Funcionalidad del ácido sórbico.....	30
III	Evolución de los usos del ácido sórbico.....	41
	1.- Patentamiento por año (1940 - 1983).....	44
	2.- Conservador.....	50
	3.- Farmacia.....	63
	4.- Técnicas de análisis.....	68
	5.- Productos de reacción.....	68
	6.- Polimerización.....	61
	7.- Otros usos.....	64
	8.- Análisis de patentamiento.....	66
IV	Aspectos económicos.....	78
	1.- Comportamiento histórico.....	83

2.-	Proyección de demanda	87
3.-	Precios del ácido sórbico (1969 - 1986)	99
4.-	Disponibilidad de materias primas	103
V	Aspecto Técnico	107
1.-	Evaluación Técnica	108
2.-	Investigación y desarrollo de procesos	120
3.-	Patentes de producción	140
4.-	Tecnologías disponibles	141
5.-	Análisis de tecnologías y licenciadores	189
	Conclusiones	198
	Bibliografía	202
	Anexos	208

## INTRODUCCION

Un estudio de factibilidad es dentro del desarrollo de un proyecto, una parte constitutiva donde se establece la viabilidad de realización. Este estudio está constituido de tres partes: un estudio técnico, un estudio de mercado y un estudio económico.

El estudio de mercado consiste fundamentalmente en estimar la cantidad de producto que es posible vender, las especificaciones que este debe exhibir así como el precio que los consumidores potenciales están dispuestos a pagar. En un estudio técnico se realiza una revisión de las alternativas técnicas existentes definiéndolas, así como la selección de la (s) más satisfactoria (s), no solo en lo relativo a las características de operación y los diversos equipos que habrán de requerirse, sino también respecto a la accesibilidad, su obsolescencia previsible y todas aquellas implicaciones relacionadas con la propiedad industrial. Es necesario contar con estos para poder realizar el estudio económico, el cual determinará la rentabilidad del proyecto para justificar la canalización de recursos hacia el mismo, así como la definición de los beneficios sociales esperados frente a los costos de inversión y de operación del proyecto (58).

El presente trabajo es un estudio técnico para la producción - del ácido sórbico. El ácido sórbico, en una clasificación de la industria química, cae dentro de las llamadas "especialidades químicas", las cuales son utilizadas y comercializadas en base a su función más que a su constitución.

La tendencia general de investigación y desarrollo de la industria química en la actualidad está enfocada hacia estos productos, que aunque no son productos novedosos, son difíciles de reemplazar. El interés primario en estos productos es debido a que presentan una relación beneficio - costo muy elevada, existen pocas presiones sobre los precios por lo que se mantienen estables; esto puede explicar parcialmente porque producen mejores ganancias que los productos químicos que se fabrican - en grandes volúmenes y están dirigidos a un mercado amplio -- (Ej. químicos básicos).

Además, estas características se conjugan con un incremento - constante en la demanda, lo que hace más atractiva la incursión en esta área de la industria química. En lo que respecta al ácido sórbico se sabe que es un ácido carboxílico insaturado, que se utiliza preferentemente como conservador en diferentes productos, y ha presentado una demanda creciente en las últimas décadas como resultado del crecimiento de la industria local en sus diferentes áreas. Por tal motivo, su importancia -

ha venido incrementándose a lo largo del tiempo conforme este es utilizado en la constitución de nuevos productos para incrementar su comercialización o tiempo de vida de estos.

El presente trabajo surge como una respuesta a la necesidad de contar con una caracterización de este tipo de productos tan de actualidad en el panorama general de la industria química. Por esto, y porque no se cuenta con un conocimiento referente a las alternativas de fabricación del producto a nivel nacional es que el alcance del trabajo se restringe a delimitar el panorama técnico para la producción, sentando las bases para futuros desarrollos.

Tomando esto en consideración y tomando en cuenta las características del producto en cuestión el desarrollo del trabajo estará encaminado en cubrir los siguientes objetivos:

- Se efectuará una investigación del producto para enmarcarlo dentro del campo de la industria química, así como para establecer sus características básicas (propiedades físicas, químicas y el establecimiento de las rutas generales de reacción para su obtención.
- Para tener un marco de referencia en cuanto a la importancia del ácido sórbico y de sus áreas de aplicación actuales y potenciales se investigará y definirán los usos (si fueren más de uno), o el uso, del ácido sórbico y sus usos potenciales.

- Se realizará una investigación encaminada a establecer la evolución de la producción del ácido sórbico con respecto al tiempo definiendo la tendencia de uso de materias primas, catalizadores y condiciones de proceso. También se definirán los poseedores potenciales de la tecnología.
- Detectados los poseedores potenciales de tecnología y sus rutas tradicionales para la obtención se definirán las características particulares de cada alternativa y se propondrá una de ellas en base a criterios de condiciones de proceso, utilización de reactivos y materias primas, número de equipos, disponibilidad de materias primas, etc.
- Como elementos auxiliares se especificaran los aspectos económicos más relevantes tanto del ácido sórbico como de las materias primas implicadas y se propondrá en función a las características inherentes del producto y su demanda nacional un tamaño tentativo de planta.



## **CAPITULO I      GENERALIDADES**

## IMPORTANCIA DENTRO DE LA INDUSTRIA QUIMICA

Se puede usar diferentes criterios para hacer una clasificación de la industria química que englobe a todos y cada uno de los productos implicados.

Si se toma el criterio del volumen y especificación de fabricación se puede dividir a la industria en tres categorías (41):

### I Productos químicos.

Estos se desarrollan en base a especificaciones químicas. Poseen un número de clientes elevado y los usos son variados y numerosos. La inversión para este tipo de productos es de bajo riesgo teniendo la única restricción de que se debe luchar por una porción del mercado existente, generalmente saturado. El volumen de producción asciende a  $10^3 - 10^4$  toneladas por año. La planta está dedicada a la fabricación de un solo producto. Generalmente son líquidos o gases. Su venta es más bien nacional que internacional.

### II Pseudoproductos

Son también productos de alto volumen de producción, pe-

ro a diferencia de los anteriores estos se elaboran - mediante especificaciones de funcionamiento. Poseen - características similares a los anteriores en cuanto a usos inversión, función de la planta y otras.

### III Especialidades químicas

También se les conoce con el nombre de químicos funcio nales y son diseñados para mercados y/o funciones espe cificas. Se tienen los siguientes criterios para iden tificar a una especialidad química:

- Las especialidades químicas son bastante útiles. No se constituyen como productos novedosos, son diffi les de reemplazar y poseen un mercado a largo plazo.
- Tienen una razón costo - beneficio elevada. Aún - cuando presenta un costo de venta unitario elevado, su contribución al costo del producto final es bajo comparado con la función que proporciona.
- Proveen a un mercado fragmentado. Ningún consumidor de ellas posee una porción significativa del merca do total. Esto minimiza las presiones en el precio del producto por parte del cliente. Por este hecho las especialidades químicas proporcionan generalmen

te mejores ganancias que los productos químicos de alto volumen de producción.

- Su uso se viene incrementando rápidamente por lo que su demanda es mayor que otras áreas de la industria química como podrá ser la de los productos y pseudoproductos.
  
- Necesitan un control estricto y definición adecuada de producto en la fabricación. Las economías de escala no son elevadas. El control estrecho de proceso - producto y la definición es individual y orientada al cliente, dando como resultado muchas variaciones de producto, cada una diseñada para un cliente específico.
  
- Los usuarios necesitan asistencia técnica. Estos tienen menores necesidades tecnológicas que los proveedores. Así, el proveedor puede aplicar su tecnología para proveer de soluciones adecuadas a los problemas del usuario.

Las especialidades químicas se pueden definir de la siguiente manera (44)

"Son aquellos productos químicos que son comercializados y utilizados en base a la función que desempeñan más que a su composición".

Dentro de el área de las especialidades químicas se pueden encontrar varias subdivisiones, pero efectuando una categorización general se distinguen dos tipos:

#### A Especialidades químicas funcionales

También conocidas como químicos finos. Son productos exclusivos, generalmente con muy pocos clientes y una sola aplicación. El número de fabricantes es limitado. Los volúmenes de producción se encuentran en el rango de  $10^1$  y  $10^2$  toneladas por año. El rasgo distintivo de las plantas es que están regidas por la química del proceso y no por la ingeniería del proceso y tales plantas frecuentemente son plantas multipropósito con requerimientos de personal altamente calificado para la operación. Los químicos finos son productos químicos que desarrollan funciones específicas. Algunos ejemplos de quími-

cos finos son los antioxidantes, drogas y aditivos de alimentos (específicamente los conservadores).

**B Especialidades químicas orientadas hacia el mercado.**

Estos a diferencia de los químicos finos necesitan mejorar constantemente las características de diferenciación respecto a los otros productos que ocupan el mismo mercado para mantenerse a un nivel competitivo. Algunos ejemplos de estos productos son los siguientes: adhesivos, -desinfectantes, fármacos, pesticidas, productos para minería, aditivos petroquímicos, diuréticos, productos para tratamiento de agua y otros.

Los conservadores son un ejemplo típico de los químicos finos en cuanto a que están encaminados a un uso específico y no a un mercado.

Muchos productos químicos tienen la propiedad de soportar vida orgánica en forma de bacterias, hongos y levaduras, los cuales si tienen las condiciones adecuadas para su crecimiento pueden convertirse en contaminantes riesgosos, haciendo al producto inadecuado para su uso o, peor aún, tóxico.

Algunas áreas de aplicación de los conservadores son en los cosméticos y artículos de tocador, combustibles y aceites

para cortar metales, adhesivos, pinturas, papelería, polímeros, fármacos, en aguas de enfriamiento y hasta procesos.

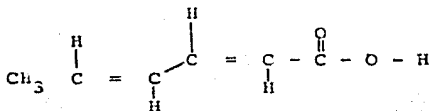
Todos pueden ser afectados adversamente por materia orgánica. Para mantenerlos libres de contaminación, se les adicionan químicos con propiedades fungistáticas y bactericidas como conservadores, usualmente a bajas concentraciones. Estos no solo aseguran que los productos estarán libres de contaminación durante la fabricación y antes de su empaqueo, sino que también aseguran que el producto permanece libre de microorganismos durante su uso.

## PROPIEDADES DEL ACIDO SORBICO

### PROPIEDADES FISICAS

Su nombre de acuerdo a la IUPAC, es el ácido 2,4-Hexadiénico.

Su fórmula estructural es la siguiente:



El ácido sórbico es un sólido blanco, inodoro, e incoloro, es soluble en muchos solventes orgánicos y, en agua es solo escasamente, las propiedades físicas complementarias es tán dadas en la tabla 1.

La tabla 2 representa la solubilidad en varios solventes.

Además se presentan gráficas de solubilidad en agua sobre un rango de temperaturas a diferentes porcentajes de ácido acético o alcohol etílico.



PROPIEDADES	VALORES
Peso molecular	112.3
Punto de fusión °C	134.5
Punto de ebullición (1 atm) °C	228
Densidad g/cm <sup>3</sup>	
a 19°C	1.204
a 20°C	
Punto de ignición °C	126 - 130
Constante de disociación mol/l (a 25°C)	1.73-E05
pK <sub>a</sub> (H <sub>2</sub> O)	4.76
pK <sub>a</sub> (50% peso etanol)	4.62
pK <sub>a</sub> (0.1M de NaCl)	4.51
Constante de disociación del dímero	1.96-E04
K <sup>24</sup> mol/L (CCl <sub>4</sub> )	
Calor específico J/(g K)	1.84
Calor latente de fusión Kj/mol	13.6
Calor de combustión Kj/mol	3107
Calor de neutralización Kj/mol	6.07
Presión de vapor kPa	
a 130°C	1.3
a 150°C	3.7
a 170°C	9.3

Tabla 1. PROPIEDADES FISICAS DEL ACIDO SORBICO

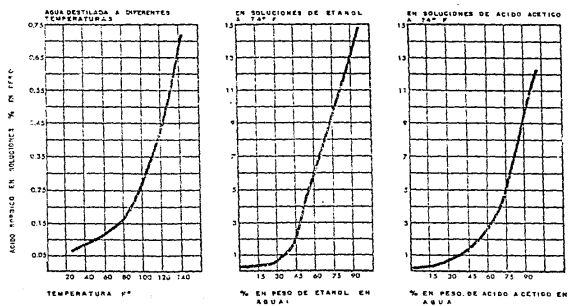
SOLVENTE

TEMPERATURA °C SOLUBILIDAD (g/100g SOLVENTE)

agua	0	0.14
	20	0.15
	40	0.34
	60	0.72
	80	1.60
	100	3.90
pH <sup>a</sup>		
4.25	20	0.33
6.25	20	3.10
7.25	20	12.00
ácido acético glacial	23	11.50
acetona	20	9.20
butanol	25	11.30
tetracloruro de carbono	20	1.30
ciclohexano	20	0.28
etanol anhidro	20	12.90
60% peso	20	6.40
etileter	20	5.00
glicerol	20	0.31
isopropil alcohol	20	12.90
metanol anhidro	20	12.90
50% peso	20	1.60
aceite de maíz	20	0.70
aceite de soya	20	0.52
propilen glicol	20	5.50
cloruro de sodio 15% peso	20	0.038

Tabla 2. SOLUBILIDAD DE ACIDO SORBICO

FIG. 1 INCREMENTO DE SOLUBILIDAD DE ACIDO SORBICO CON INCREMENTOS EN TEMPERATURA Y COMPOSICION



ESTUDIO TECNICO PARA LA  
 PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DISEÑOS

Nº

JOSE PABLO BLANCO YHUNCA  
 FILEMON MARTINEZ CARRILLO

La no saturación de la doble ligadura conjugada, hace del ácido sórbico un polvo explosivo peligroso, particularmente cuando se mezcla con iniciadores de radical libre o agentes oxidantes. Los límites mínimos de explosión son de 0.02g/l de aire.

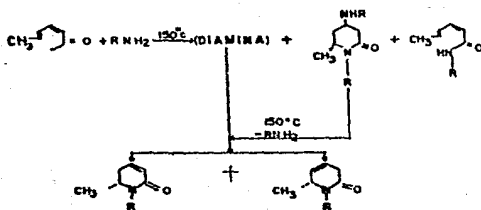
### PROPIEDADES QUIMICAS

La actividad química del ácido sórbico está determinada por el grupo carboxil y la doble ligadura conjugada.

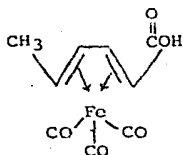
Doble ligadura conjugada;

El ácido sórbico sufre una bromación más rápida que otros ácidos olefinicos. La reacción con HCl da predominantemente ácido 5-cloro-3-hexanóico.

Las reacciones con aminas a altas temperaturas y bajo presión lleva a mezclas de hidro-2-piperidonas;



Un complejo cristalino con punto de fusión de 198°C se forma a partir del ácido sórbico y tricarbonil férrico;



Coordinación similar ocurre también en presencia de otros metales di y trivalentes. La reducción de los dobles enlaces puede producir varias mezclas de ácidos hexenóicos.

El ácido sórbico se oxida rápidamente en presencia de oxígeno molecular o compuestos de peróxido. Los productos de descomposición indican que el doble enlace más alejado del grupo carboxil se ha oxidado. Una oxidación más completa lleva a acetaldehído, ácido acético, fumaraldehído, ácido fumárico y polímeros como productos.

El ácido sórbico sufre las reacciones de Diels Alder con muchos dienófilos y sufre dimerización propia. La dimerización lleva a ocho posibles estructuras isoméricas de Diels Alder y todos sus isómeros.

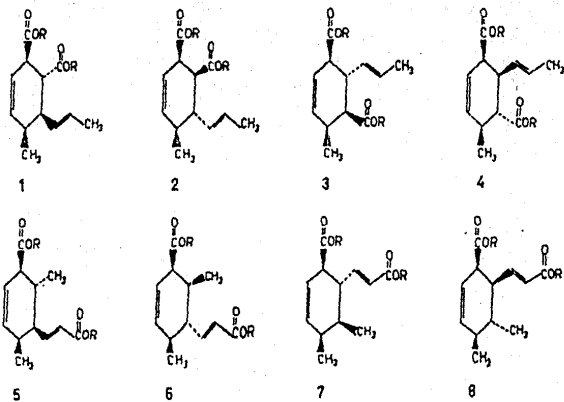


FIG. 2 ISOMEROS DEL ACIDO SORBICO

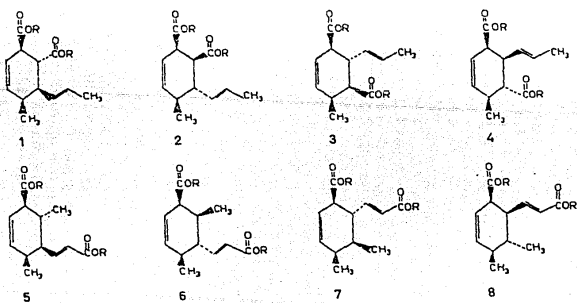
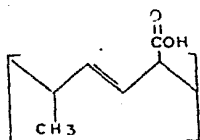


FIG. 2 ISOMEROS DEL ACIDO SORBICO

La polimerización catalítica por radicales libres ocurre con el ácido sórbico. Los copolímeros formados tienen pesos moleculares elevados con estructuras lineales. Así, se mantiene la forma trans del doble enlace residual.



Los copolímeros con acrilonitrilo, butadieno, isopreno, acrilatos de piperileno, estireno y polietileno han sido estudiados. El alto costo del ácido sórbico como monómero ha detenido su uso a gran escala. La habilidad del ácido sórbico para polimerizar particularmente sobre superficies metálicas, se ha usado para explicar la inhibición en el acero al corroído, hierro y níquel.

#### Grupo ácido carboxílico.

El ácido sórbico sufre las reacciones ácidas formando sales, ésteres, amidas y cloruros ácidos.

El anhídrido del ácido sórbico se puede preparar por calentamiento del poliéster del ácido 3-hidroxi-4-hexenoico con

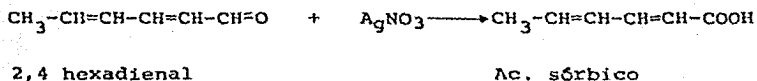


cloruro de sorboil o por reacción de ácido sórbico con cloruro oxálico. La preparación de los esteres de ácido sórbico deben ser controlados para prevenir la oxidación y polimerización.

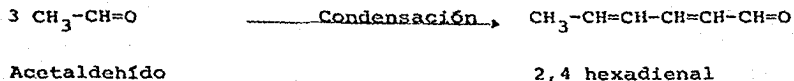
## RUTAS GENERALES DE REACCION

Baumgarte, P., (36) fué quien realizó la primera síntesis del ácido sórbico, por oxidación del 2,4-hexadienal con nitrato de plata y un álcali.

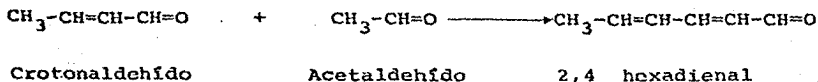
Siendo la ecuación general:



La única síntesis del ácido sórbico que se conocía en la industria hasta 1955 era por oxidación del 2,4-hexadienal el cual se obtenía por condensación de 3 moléculas de acetaldehído.



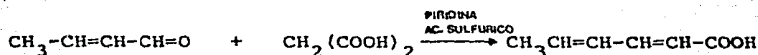
Otra síntesis fué por condensación de crotonaldehído con acetaldehído.



La oxidación industrial del 2,4-hexadienal se efectúa por oxidación catalítica en un disolvente inerte de modo que el aldehído se transforma en ácido sórbico rápida y totalmente.

Allen, C. F., (31) fué quien inició la ruta crotonaldehído y ácido malónico como materias primas, siendo que la ruta está encaminada a obtener ácido sórbico puro en un alto rendimiento, al emplear ácido malónico y condensándolo con crotonaldehído, en presencia de piridina y ácido sulfúrico, la mezcla fué calentada y enfriada, el pH se acidificó y el ácido sórbico fué extraído por filtración y purificado por recristalización.

Siendo la ecuación general;



Crotonaldehído

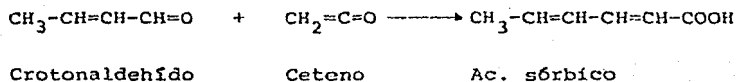
Ac. malónico

Ac. sórbico

Los ácidos carboxílicos no saturados son también producidos por tratamiento de ceteno con un aldehído olefínico  $\alpha, \beta$  no saturado a una temperatura dada en presencia del catalizador adecuado.

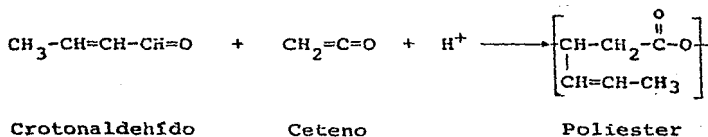
De los primeros en esta ruta a nivel industrial fue H. J. Ha gemeyer ( ), siendo el propósito general de esta ruta obtener el ácido sórbico por condensación de crotonaldehído y ce teno en presencia de un catalizador, seguida de una destilación pirolítica a presión reducida dando una  $\beta$ -lactona, la cual se convirtió en ácido sórbico por calentamiento con un ácido mineral fuerte.

Siendo la siguiente ecuación general:



También se ha sintetizado ácido sórbico por descomposición térmica de un poliéster (22), este generalmente es un poliéster del ácido 3-hidroxi-4-hexenoico, derivado a partir de crotonaldehído y ceteno en presencia de un solvente y una amina alifática con catalizador de cadmio a temperaturas específicas.

Siendo la ecuación general para la obtención del poliéster:



Para la obtención del ácido sórbico a partir del poliéster, es donde se diversifica la ruta, ya que se puede emplear para la síntesis;

- Resinas de intercambio catiónico
- Xileno en medio ácido
- Hidrolizando el poliéster
- Pirólisis del poliéster

La mayor contribución que recibe esta ruta es el empleo del catalizador, ya que es quien define el grado de conversión y rango de pureza de crotonaldehído y ceteno a poliéster, entre los principales que se utilizaron son;

- Trifluoruro de boro
- Hidróxido de sodio
- Salicilato de cadmio
- Acetil acetonato de cadmio
- Zinc
- Hexahidrobenczoato de zinc
- Acetato de zinc
- Acetil acetonato de zinc
- 2-etil butirato de zinc
- Isovalerato de zinc

- 2,6-diterbutil-p-cresol

Hasta la fecha esta ruta prevalece a nivel industrial.

## CAPITULO II EL ACIDO SORBICO COMO ADITIVO

## EL ACIDO SORBICO COMO ADITIVO

Los alimentos vegetales y animales se hallan sometidos naturalmente a la degradación que resulta de alteraciones determinadas por microorganismos. Para evitar esto pueden adicionarse diversas sustancias, conocidas como aditivos de alimentos, que modifican su aspecto y su sabor.

Una de las necesidades primordiales dentro de la industria alimenticia, es proveer insumos que tengan todas las condiciones adecuadas para llevarlos a un mercado determinado, conservando su apariencia, sabor y textura.

Hasta ahora las aportaciones más notables a la tecnología alimenticia lo ha aportado la química de los polímeros en el terreno del empaque y preservación química de los alimentos para embarcarlos y en el de la síntesis para complementos para los alimentos más nutritivos.

El ácido sórbico es un químico dentro de la industria química, que se utiliza para diversos fines, aunque su principal aplicación es como aditivo de alimentos. Tal es la importancia de los aditivos de alimentos que hoy en día es difícil encontrar un alimento que no los contenga.



El ácido sórbico ha venido incrementando su importancia dentro de la industria alimenticia, a tal grado que debido a sus características ha desplazado a conservadores tradicionales como el benzoato de sodio, por su condición de ácido parafínico o ácido graso no saturado, tiene menor toxicidad, puede ser metabolizado por los animales y usado para su desarrollo como una fuente de calorías.

## ADITIVOS DE ALIMENTOS

Un aditivo es una sustancia no nutritiva añadida intencionalmente al alimento, generalmente en pequeñas cantidades, para mejorar su apariencia, sabor, textura o propiedades de almacenamiento.

Las sustancias añadidas principalmente para aumentar el valor nutritivo, tales como vitaminas y minerales no son considerados dentro de esta categoría. Se reconoce, sin embargo, que en ciertos casos las sustancias químicas añadidas para impartir una deseada calidad al alimento o para cualquier otro propósito funcional pueden tener valor.

Son ejemplos de aditivos químicos:

- a) Conservadores
- b) Suplementos nutritivos
- c) Modificadores de color
- d) Agentes impartidores de sabor
- e) Sustancias químicas que afectan a las propiedades funcionales de los alimentos.
- f) Sustancias químicas usadas para el procesamiento de alimentos.
- g) Sustancias químicas para controlar la humedad.

- h) Sustancias químicas usadas para el control del pH.
- i) Sustancias químicas empleadas para el control fisiológico de las funciones de calidad.

Los aditivos de alimentos pueden contribuir sustancialmente en la conservación de alimentos, por ejemplo, pueden ayudar a prevenir la pérdida de excedentes de temporada. En los países subdesarrollados económicamente, la falta de facilidades de almacenamiento y lo inadecuado de la transportación y las comunicaciones, pueden aumentar la necesidad de usar ciertos aditivos para propósitos de conservación de alimentos. Es reconocido que los riesgos aumentados con el uso incrementado de aditivos de alimentos deben ser pesados contra los beneficios obtenidos de prevenir las pérdidas de alimentos y en poner a disposición más alimentos en las áreas que son necesarias. En tales circunstancias los aditivos deben ser usados para suplir la efectividad de los métodos tradicionales de conservación, más que para reemplazarlos.

#### USOS LEGÍTIMOS EN EL PROCESADO DE ALIMENTOS.

Los aditivos tienen un uso legítimo en los sistemas de procesado y distribución de alimentos de los países tecnológicamente avanzados y los menos desarrollados, en la promo-

ción de la utilización de los alimentos disponibles.

La justificación tecnológica de los aditivos de alimentos para los diferentes usuarios existen cuando sirve para las siguientes características.

- 1.- El mantenimiento de la calidad nutritiva de un alimento.
- 2.- El aumento del mantenimiento de la calidad o estabilidad dando como resultado una reducción de las pérdidas de alimentos.
- 3.- Hacer atractivos los alimentos al consumidor de tal forma que no lleve al engaño.

#### APLICACIONES FUNCIONALES.

Los aditivos químicos tienen varias funciones en los productos alimenticios. Se ha preparado el siguiente análisis de las funciones de los aditivos químicos en la tecnología de alimentos. Ellos son usados como;

- 1.- Conservadores.
  - a) Pudrición microbiológica.
  - b) Deterioración química

- a) Control de las propiedades coloidales
  - i) Gel
  - ii) Emulsión
  - iii) Espuma
  - iv) Suspensoide
- b) Agentes afirmadores
- c) Agentes de maduración

6.- Suplementos químicos usados para el proceso de los alimentos.

- a) Para propósitos sanitarios, de salud pública o estéticos.
- b) Para facilitar la eliminación de cubiertas no deseadas.
- c) Agentes antiespumantes
- d) Agentes atrapadores
- e) Levaduras nutrientes

7.- Sustancias químicas para controlar la humedad.

- a) Ceras
- b) Agentes antitorta

8.- Sustancias químicas usadas para el control del pH

- c) Sustancias químicas para el control de insectos y roedores.

2.- Suplementos nutritivos.

- a) Vitaminas
- b) Aminoácidos
- c) Minerales
- d) Calorías

3.- Modificadores de color.

- a) Materias colorantes naturales
- b) Colorantes para alimentos certificados
- c) Colorantes derivados

4.- Agentes impartidores de sabor

- a) Sintéticos
- b) Naturales
- c) Aumentadores o extendedores de sabor

5.- Sustancias químicas que afectan las propiedades funcionales de los alimentos.

- a) Acidos
- b) Bases
- c) Sales

9.- Sustancias químicas usadas para el control de las funciones fisiológicas para el control de la calidad.

- a) Agentes de maduración

10.- Miscelaneos

#### NORMAS DE ESPECIFICACION DE PRODUCTO

Las normas para los aditivos de alimentos en los E.U.A. son dadas por la FCC, de la NAS (National American Standards).

Las publicaciones mencionadas anteriormente incluyen todas las especificaciones y métodos de análisis para las sustancias que deban tener normas adecuadas.

El establecimiento de normas de calidad para los químicos de cualquier propósito de clase, la capacidad para poseer límites numéricos en sus propiedades físicas, impurezas per

mitidas, funcionalidad y el proporcionar métodos de prueba para confirmar que estos requerimientos sean demostrados.

#### FUNCIONALIDAD

El ácido sórbico se usa en reacción neutra en la conservación de alimentos para evitar el desarrollo de mohos y levaduras; generalmente no imparte ningún mal olor ni sabor.

El ácido sórbico parece inhibir el desarrollo de hongos debido a la estructura de ácido graso no saturado, la cual es similar a los productos de deshidrogenación de la reacción enzimática.

Puede ser usado para reducir la presencia de hongos y levaduras, para retardar su desarrollo posterior, con tal que el grado de contaminación no sea muy alto. Además puede ser usado para organismos tales como las bacterias que actúan en los quesos y encurtidos.

La deshidrogenación de los ácidos grasos parafínicos o ácidos grasos no saturados, es una fase del desarrollo de los hongos que contaminan los alimentos. Este proceso es acompañado de un sistema enzimático de deshidrogenación y sin esta reacción el hongo no puede reproducirse. El ácido sórbico



bico es un ácido no saturado similar a los que se forma en la reacción enzimática de deshidrogenación y cuando se presenta en exceso de la cantidad producida por la reacción, tiende a inhibir la reacción y consecuentemente el desarrollo del hongo.

La concentración a que debe usarse varía con el tipo de alimento, grado de contaminación presente, grado de protección necesaria y método de uso. Se sugiere que el ácido sórbico sea aplicado a concentraciones de 0.01 a 0.1% de acuerdo con la calidad de alimento que desea proteger.

#### INFLUENCIA DEL ACIDO SORBICO EN EL METABOLISMO.

El ácido sórbico administrado como ácido libre o como sal de sodio, tiene menor toxicidad que el benzoato de sodio. También hay pruebas de que el ácido sórbico puede ser metabolizado por los animales y usado para su desarrollo como una fuente de calorías.

Se puede demostrar que el ácido sórbico es metabolizado en la misma forma como ocurre normalmente con los ácidos grasos saturados, podría entonces tenerse una prueba de su completa utilización para la producción de energía. El mejor camino para la solución de este problema es determinar a

que grado el ácido en cuestión contribuye al desarrollo y excreción de cuerpos cetónicos en comparación con otros ácidos grasos. Normalmente se presenta cetonuria cuando en la dieta se encuentran presentes los carbohidratos en la cantidad adecuada.

Sin embargo en ausencia o deficiencia de estos últimos alimentos todos los ácidos grasos de igual número de átomos de carbono son convertidos en cuerpos cetónicos, los cuales son acumulados y luego excretados como tales en la orina. Estos cuerpos cetónicos son representantes intermedios en la oxidación de los ácidos grasos los cuales, bajo la influencia de los carbohidratos son completamente oxidados a dióxido de carbono y agua.

Hay varios reportes experimentales, los cuales sugieren que el metabolismo del ácido sórbico y el hexanoico o ácido caproico es similar.

Se llevaron experimentos con ratas "in vivo" para determinar si el ácido sórbico sigue la misma vía de oxidación como el ácido graso natural de seis carbonos, el ácido caproico. La prueba de este comportamiento se basa en la demostración llevada a cabo en ratas en las que se obtiene idéntica cetonuria durante el ayuno cuando estos ácidos son ad-

ministrados en cantidades equimoleculares.

Cuando se administró glucosa con sorbato de sodio a ratas en ayuno, la disminución en la cetonuria fué similar a la que se obtuvo cuando el carbohidrato fué dado a ratas recibiendo caproato de sodio o butirato de sodio. Se demostró así, que la cetonuria producida por los homólogos de cuatro carbonos del ácido sórbico, el ácido crotónico y el ácido butírico, son idénticas cualitativa y cuantitativamente.

Este hecho indica que los ácidos grasos  $\alpha$  y  $\beta$  no saturados son intermedios en la oxidación de los ácidos saturados correspondientes. La conclusión muestra que el ácido sórbico bajo condiciones normales de alimentación es completamente oxidado a bióxido de carbono y agua desarrollando así su energía potencial como calorías (27.6 KJ/g; 6.6 Kcal/g).

#### MECANISMOS DE INHIBICION DEL HONGO.

Se ha demostrado que el olor característico que se percibe en productos alimenticios que contienen aceites vegetales y de mantequilla es debida principalmente a la acción de hongos que producen metilcetonas. Los ácidos grasos conteniendo de cuatro a catorce átomos de carbono, son principalmente lábiles a los hongos con resultante rancidez cetónica.

Estos ácidos grasos se encuentran en alta concentración en las grasas anteriormente citadas y estas son particularmente susceptibles al ataque de hongos cuando se encuentran presentes huellas de humedad, por ejemplo 0.5%, que produciría ácidos grasos libres de olor característico, los cuales degradarán a compuestos aromáticos del tipo cetónico. Muchos estudios se han hecho sobre los mecanismos de degradación de los ácidos grasos por hongos. En estos estudios se encontró que es de capital importancia la reacción del medio; la acidez es favorable (pH 3), mientras que una alcalinidad (pH 7.5) es inadecuada.

En oposición a lo encontrado con los ácidos grasos saturados la reacción óptima para la formación de cetonas fue neutra cuando el sustrato fue cualquiera de los ácidos grasos no saturados ó basándose en los resultados obtenidos, la hipótesis apoyó que la oxidación de los ácidos grasos saturados prosigue a través de la beta oxidación según el esquema de Wieland, implicando deshidrogenación, con los ácidos grasos conteniendo dos átomos de carbono menos que el ácido graso original, cetonas, dióxido de carbono y agua como producto final del ciclo.

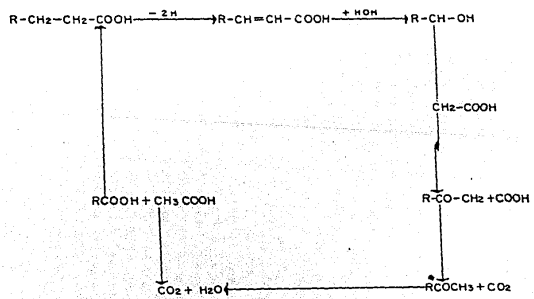


FIG. 3 ESQUEMA DE WIELAND

Las cetonas son también productos transitorios en la degradación metabólica de los ácidos grasos por hongos. En ausencia de carbohidratos metabolizables son formadas las cetonas. Este mismo mecanismo en que se suministra bióxido de carbono y agua es operativo en el organismo mamífero.

El primer paso en la degradación de las grasas por hongos es la hidrólisis de los glicéridos sobre los ácidos grasos libres por la lipasa del hongo. Esto es luego seguido por la oxidación de los compuestos individuales por varias enzimas oxidativas, deshidrogenasa, lipoxidasas, peroxidasas y oxidasas, que parecen estar presentes en extractos de hongos.

En productos con una alta concentración de hongos la oxidación del ácido sórbico es catalizada en un grado muy marcado a través del mismo mecanismo por el cual se lleva a cabo en el organismo animal la beta oxidación de los siguientes ácidos grasos homólogos de igual número de átomos de carbono y finalmente a dióxido de carbono y agua. Los ácidos grasos, tales como el ácido sórbico, son transitoriamente metabolitos normales en la oxidación de los ácidos grasos - por hongos, y a causa de su alta concentración inicial es capaz de inhibir el sistema deshidrogenasa en hongos. La inhibición de este importante sistema deshidrogenasa es el

responsable de que el ácido sórbico muestre sus propiedades fungistáticas y bajo ciertas condiciones igual actividad fungicida.

#### CONCENTRACIONES TÍPICAS EN ALIMENTOS

Los sorbatos pueden ser usados como aditivos directos, en rociado o baño de inmersión y como una capa sobre la envoltura del material. Como aditivo directo, el ácido sórbico se agrega a galletas y ensaladas; soluciones normales de sorbatos de potasio de 10 a 20% son usadas para adición directa a bebidas y productos en escabeche. Las envolturas tratadas con ácido sórbico han sido usadas principalmente para proteger a los productos del queso.

#### QUESO Y PRODUCTOS DEL QUESO

Se ha encontrado por diversos investigadores que los mohos pueden ser controlados efectivamente mediante envolturas impregnadas de 2.5 a 5.0 g de ácido por 100 pulgadas cuadradas de revestimiento termoplástico.

#### ALIMENTOS HORNEADOS

El rango de adición va desde 0.03 a 0.3% dependiendo del a-

limento en cuestión.

#### BEBIDAS CARBONATADAS

Se ha demostrado que el ácido sórbico a una concentración de 0.01% es más efectivo que 0.1% de benzoato de sodio para la conservación de bebidas suaves. Para soda de naranja con y sin ácido cítrico a un pH que fluctuó de 4.5 a 6.0 a una concentración no mayor de 0.03% no ocasiona sabor desagradable.

#### VINOS

Si una gran cantidad de dióxido de azufre se adiciona durante el almacenamiento (de tal manera que no se agregue al embotellar), puede ser posible reducir el dióxido de azufre por uso de sorbatos. En evaluación comercial 0.04% a 0.05% de sorbato de potasio permite una reducción de 25% en la concentración total de dióxido de azufre.

#### MARGARINA

Los productos de margarina han determinado que una concentración de 0.05% de ácido sórbico es más efectiva como inhibidora del desarrollo de hongos que 1.10% de benzoato en la



margarina si el pH es mayor de 6.0.

#### ENSALADAS Y COCTELES DE FRUTAS

La adición de sorbato a 0.5-0.1% incrementa la vida propia de estos y sus productos similares.

#### FRUTAS SECAS

Se sugiere que los ensayos iniciales sean con soluciones conteniendo 2 a 7% de sorbato. El depósito del preservativo en la fruta deberá ser de 0.02 a 0.05% en peso.

#### ENCURTIDOS Y PRODUCTOS EN ESCABECHE

Los niveles recomendados son de 0.025% a 0.05%, el nivel más alto es para productos azucarados primordialmente.

#### CARNES Y PESCADO

Dependiendo de las condiciones de proceso, se puede agregar sorbato a todo pescado con vísceras o en filetes antes de ó inmediatamente después de ahumarlo. Baños de un minuto en una solución de 5% o el uso controlado de solución de rociado al 10% son satisfactorias.

## OTROS ALIMENTOS

Los sorbatos han sido evaluados en otros alimentos, usualmente a niveles de 0.025% a 0.1%.

CAPITULO III

EVOLUCION DE USOS DEL ACIDO SORBICO

## EVOLUCION DE USOS DEL ACIDO SORBICO

El ácido sórbico es un producto natural y fué obtenido por primera vez en 1859 por tratamiento del aceite del fruto del serval (*sorbus aucuparia*), la primera síntesis se efectuó hacia el año 1900 por acción de crotonaldehído y ácido malónico.

En los primeros años del siglo se realizaron los primeros experimentos encaminados a la utilización del ácido sórbico, de entre estos resaltan los trabajos realizados en el campo de la polimerización. Todos estos trabajos en un principio fueron alentadores pero con el tiempo y el descubrimiento de nuevos materiales fué quedándose rezagada la investigación sobre la aplicación del producto.

El interés primario en la fabricación del ácido sórbico fué el reemplazamiento del aceite que se utilizaba en las conservas en Estados Unidos durante la Segunda Guerra Mundial. Fué a partir de 1953, cuando el ácido sórbico fué aprobado como conservador de alimentos, que inicia su despegue en investigaciones y usos de aplicación.

La investigación para ese entonces se vió fortalecida por el creciente desarrollo de industrias como la alimenticia,

la petrolera y otras más de creciente importancia, como la de los productos farmacéuticos.

La aplicación del ácido sórbico fué de gran importancia en determinados sectores de la industria como pueden ser la alimenticia y en farmacia extendiéndose prácticamente en la totalidad del sector, en otros las aplicaciones son menores, pero con un marcado crecimiento en las investigaciones y en los usos potenciales.

Estos aspectos, relacionados con las diversas alternativas, de uso del ácido sórbico y su aplicación en los sectores industriales puede apreciarse mejor en las siguientes tablas donde se puede observar la actividad de investigación en torno a los usos del ácido sórbico reflejada por el número de patentes.

	1940	1941	1942	1943	1944	1945	1946	1947	1948	1949
Aditivo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Farmacia	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Técnicas de análisis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Productos de reacción	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
Polimerización	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Otras	-	1	-	-	-	1	-	-	1	3
Total de patentes	-	1	-	-	-	2	-	-	1	3
Publicaciones libres	5	5	2	-	2	1	3	2	7	6
Publicaciones totales	5	6	2	-	2	3	3	2	8	9

TABLA 3 PATENTES DE USO DE ACIDO SORBICO  
(Década 1940 - 1949)

	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959
Aditivo	-	-	-	-	-	-	-	-	2	4
Farmacia	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Técnicas de análisis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Productos de reacción	-	3	-	2	-	2	2	1	2	-
Polimerización	-	-	2	3	1	2	2	-	-	-
Otros	3	3	1	1	3	1	1	3	1	2
Total de patentes	3	6	3	6	4	5	5	4	5	6
Publicaciones libres	6	11	3	11	22	18	20	33	22	47
Publicaciones totales	9	17	6	17	26	23	25	37	27	53

TABLA 4 PATENTES DE USO DE ACIDO SORBICO  
(Década 1950 - 1959)

	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969
Aditivo	3	7	3	4	3	2	-	5	2	3
Farmacía	1	-	1	1	1	2	3	1	-	-
Técnicas de análisis	-	2	-	-	1	-	1	6	-	1
Productos de reacción	-	-	3	4	3	2	-	5	-	1
Polimerización	-	1	5	3	3	1	-	6	3	2
Otros	2	2	3	7	6	10	5	12	5	3
Total de patentes	6	12	15	19	17	17	9	35	10	10
Publicaciones libres	31	43	37	72	113	77	79	112	100	117
Publicaciones totales	37	55	52	91	130	94	88	147	110	127

^TABLA 5 PATENTES DE USO DE ACIDO SORBICO  
(Década 1960 - 1969)



	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979
Aditivo	5	6	14	6	2	12	8	5	7	4
Farmacia	1	1	-	3	-	3	3	5	3	2
Técnicas de análisis	-	-	-	-	-	1	-	-	1	1
Productos de reacción	3	6	4	6	1	3	5	10	5	7
Polimerización	1	1	-	-	1	3	2	2	4	2
Otros	1	1	1	6	4	4	6	5	3	2
Total de patentes	11	15	19	21	8	26	24	27	23	18
Publicaciones libres	37	48	49	56	46	71	61	62	71	52
Publicaciones totales	48	63	68	77	54	97	85	89	94	70

TABLA 6 PATENTES DE USO DE ACIDO SORBICO  
(Década 1970 - 1979)

	1980	1981	1982	1983
Aditivo	11	8	10	13
Farmacía	9	6	6	5
Técnicas de análisis	-	-	-	1
Productos de reacción	-	5	-	3
Polimerización	1	1	-	1
Otros	4	5	3	7
Total de patentes	25	25	19	30
Publicaciones libres	71	61	85	69
Publicaciones totales	96	86	104	99

TABLA 7 PATENTES DE USO DE ACIDO GORBICO  
(Período 1980 - 1983)

Como puede observarse en lo anterior, se dividieron por bloques las distintas alternativas de aplicación del ácido sórbico. Cada uno de estos bloques representa a un sector industrial en el cual tiene un amplio campo de aplicación o bien un grupo de investigaciones sobre algún particular.

En algunos de estos bloques se consideran a diferentes aplicaciones que caen dentro de una misma línea de aplicación, como ejemplo se puede citar los trabajos realizados para la granulación, dispersión, mezclado, estabilización, etc., los cuales se agrupan en un solo bloque para un tratamiento más adecuado de la información.

También algunas aplicaciones, que por su número limitado no constituye propiamente un bloque, y de las cuales solo se tienen algunos trabajos detectados se agrupan junto con otros que presentan las mismas características.

Para un entendimiento más claro de la información presentada con anterioridad, se efectúa a continuación un análisis individual por bloques en los que se detalla tanto la tendencia de crecimiento en las aplicaciones en cada uno, como también algunos de los usos más comunes dentro del sector industrial de referencia o el bloque considerado.

## ADITIVO

El uso del ácido sórbico como conservador es uno de los principales, si no es que el más destacado. Su primera aplicación como conservador lo tuvo durante la segunda guerra mundial donde desplazaba el aceite utilizado en las conservas. Su aprobación como conservador se aprobó en Estados Unidos hacia 1953.

A partir de su fecha de aprobación el ácido sórbico ha venido presentando un desarrollo gradual y en ascenso. Este hecho se debe al gran desarrollo de la industria alimentaria y a la utilización de éste como parte fundamental en la conservación y comercialización de los productos. De tal forma se tiene que el patentamiento del uso del ácido sórbico como conservador se inicia en 1958, y las principales aplicaciones fueron como conservador de miel, vino y en especial como preservativo de quesos y derivados de la leche. Aquí se inició una de las investigaciones que producirían mayor número de patentamientos en cuanto a la aplicación del ácido sórbico como conservador, esto es, la aplicación del ácido sórbico en capas de polímeros a manera de cubierta.

Conforme fué pasando el tiempo el ácido sórbico fué encon-

trando mayores aplicaciones, en una diversidad de alimentos, fueran estos procesados o bien sin procesar como en las carnes, especialmente la de pescado, y fué en los años setentas cuando se tiene la mayor cantidad de patentes de uso del ácido sórbico como conservador; en los años siguientes la curva de patentamiento presenta un sentido ascendente en cuanto a cantidad de patentes y con expectativa de seguir aumentando.

La importancia del ácido sórbico como conservador se ha venido incrementando a tal grado que hoy en día éste es preferido por sobre otros conservadores clásicos como el benzoato de sodio, el ácido acético, etc. Esto se debe a las características del ácido sórbico como inhibidor de hongos, bacterias y levaduras y a la degradación total que sufre en el cuerpo durante el procesamiento de los alimentos.

ADITIVO

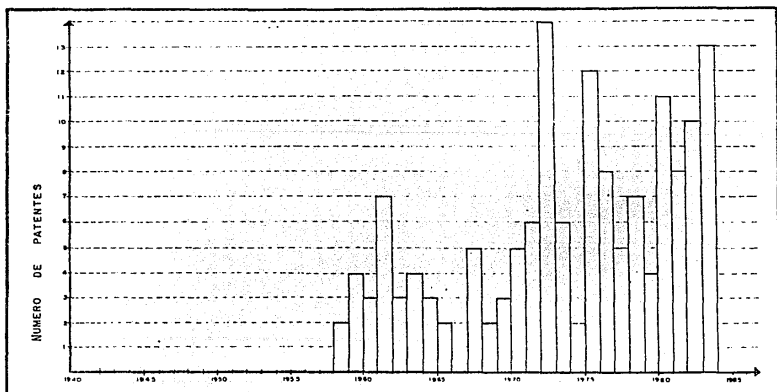


FIG. 4 ENISION DE PATENTES DE USO COMO ADITIVO



ESTUDIO TECNICO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DISEÑO  
POR

JOSE PABLO BLANCO VANUCCA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

## FARMACIA

Las propiedades del ácido sórbico como fungicida y bactericida han encontrado gran aplicación en el área de farmacia. Casi a la par con su uso como preservativo de alimentos, su uso en farmacia se ha venido incrementando conforme pasa el tiempo, así se tiene que hacia 1960 se inicia el patentamiento y es la empresa alemana Hoechst la que efectúa las primeras investigaciones de aplicación en el área.

Hoy en día se tienen diferentes aplicaciones como pueden ser a manera general: conservador de cosméticos, fármacos y drogas; estabilizador farmacéutico; antibiótico, en desodorantes y en la esterilización de empaques de nylon para fármacos. Así también de algunos usos específicos como en la estabilización de soluciones de vitamina A y de gel de Aloe Vera, como componente en fármacos para el tratamiento de de sórdenes en la glándula tiroides y en soluciones limpiadoras para lentes de contacto.

La curva de patentamiento presenta un incremento considerable a partir de los inicios de la década de los setentas mientras que en los sesentas se mantuvo aproximadamente estable y hacia principios de los ochentas es cuando presenta un despegue significativo y con tendencia apreciable a

seguir aumentando.

Este despegue se debe en gran parte al incremento en las investigaciones en la rama y al lanzamiento al mercado de nuevos fármacos, en estos aspectos destacan empresas como Hoechst principalmente, Flow Pharmaceuticals Inc., Nippon Synthetical Chemical Ind.



FARMACIA

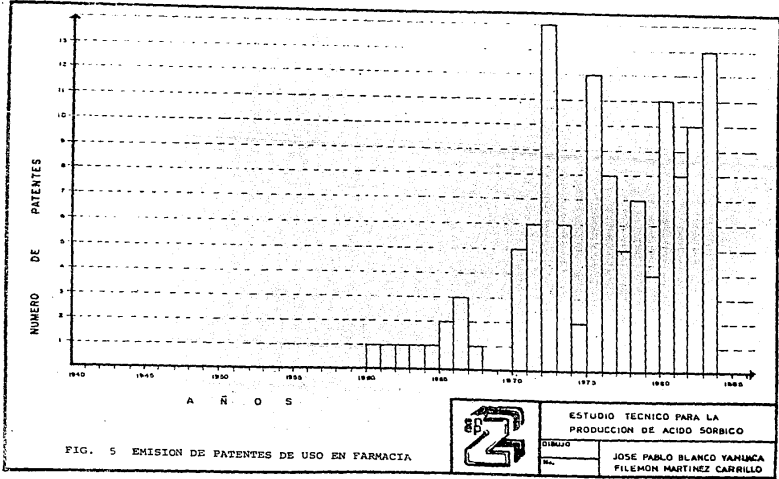


FIG. 5 EMISION DE PATENTES DE USO EN FARMACIA

	ESTUDIO TECNICO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO SORBICO	
	DISEÑO	JOSÉ PABLO BLANCO YAHIMCA FILEMÓN MARTÍNEZ CARRILLO

## TECNICAS DE ANALISIS

La actividad de patentamiento en esta área es realmente pobre debido principalmente a que la mayoría de la información al respecto se maneja a nivel de boletines y artículos en revistas especializadas.

Aún así se tiene que en los años setentas, que es la época de auge en las aplicaciones del ácido sórbico, se tiene el mayor número de patentes referidas principalmente a la determinación del ácido sórbico en alimentos y bebidas.

A finales de los setentas se aprecia un nuevo incremento en actividad en el patentamiento y se mantiene estable hasta los principios de los ochentas.

Las empresas de más patentes publicadas son en orden decreciente de importancia Nippon Synthetic Chemical Industry, Hitachi Ltd, Research and development Foundation y Procter and Gamble, siendo la primera la que a últimos años ha mantenido las investigaciones en el área.

### TECNICAS DE ANALISIS

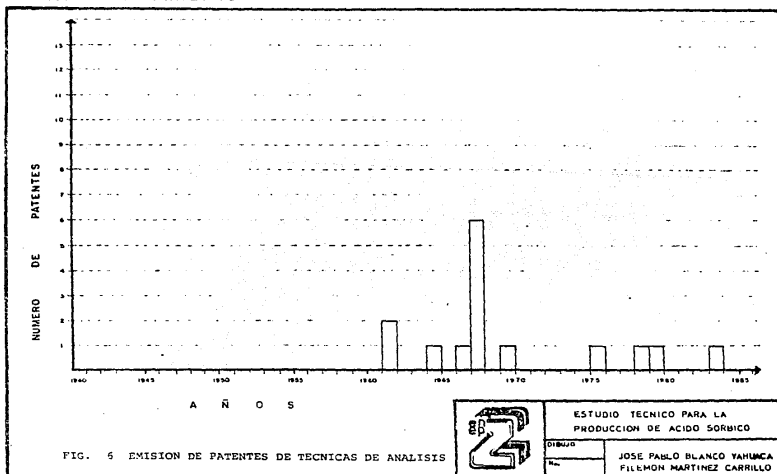


FIG. 5 EMISION DE PATENTES DE TECNICAS DE ANALISIS



ESTUDIO TECNICO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

OTORGADO  
Por

JOSE PAULO BLANCO YAHUICA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

## PRODUCTOS DE REACCION

En esta área se engloban las reacciones del ácido sórbico con compuestos variados como amidas, anhídridos, sales de calcio, etc. y reacciones particulares como las que se efectúan entre el ácido sórbico con glicerol, anhídrido maléico, con 1-olefinas y sus polialquilen glicol esters, con estireno y ácido eleosteárico, con nitrito de sodio, cloruro de tionilo, con uréa, resinas epóxicas, etc. Estas reacciones se llevan por copolimerización, hidrogenación, ozonización, condensación, etc.

Además de las reacciones características del ácido sórbico también se incluyen en este apartado las patentes publicadas sobre granulación, dispersión acuosa, estabilización, purificación y mezclado con otras sustancias.

La primera patente al respecto aparece hacia 1945 y fué emitida por la empresa Ethil Corporación, a partir de entonces el patentamiento ha observado un incremento gradual con algunas discontinuidades en algunos años pero con tendencia clara al incremento en el patentamiento.

Un estudio comparativo de patentes publicadas por décadas muestra los siguientes valores:

AÑOS	PATENTES PUBLICADAS
1940 - 1949	1
1950 - 1959	14
1960 - 1969	20
1970 - 1979	56
1980 - 1983	9

En esta tabla se observa la tendencia al crecimiento así como la perspectiva de incremento en el patentamiento.

Entre las empresas que se destacan en el patentamiento se pueden mencionar a Hoechst, Union Carbide, Chisso Corp. y Daicell entre otras.

PRODUCTOS DE REACCION

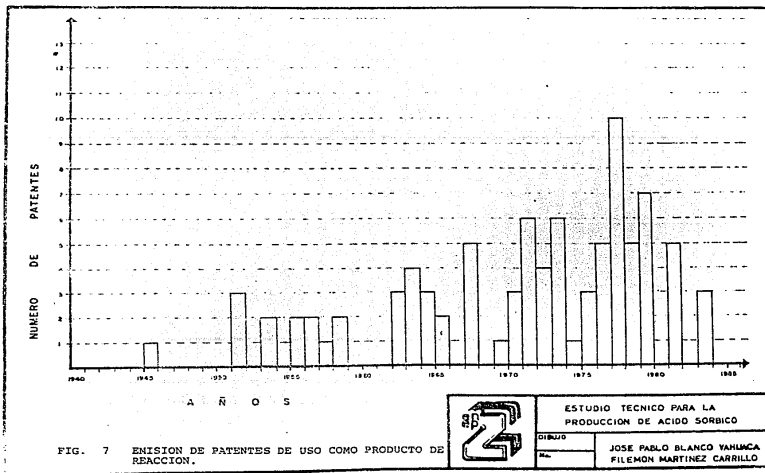


FIG. 7 ENISION DE PATENTES DE USO COMO PRODUCTO DE REACCION.



ESTUDIO TECNICO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DISEÑO

Por

JOSE PABLO BLANCO YANAMCA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

## POLIMERIZACION

Las características del ácido sórbico de ácido insaturado le dan características propias para la polimerización del mismo. Esta aplicación es probablemente la más antigua, pues ya en 1933 se detecta una patente de polimerización de ácido sórbico con butadieno.

En un principio las aplicaciones principales eran las de hacer la polimerización del ácido sórbico con productos como el ya mencionado además de otros como acrilonitrilo o estireno y dienos o clorodienos. Los usos principales de estos polímeros y copolímeros obtenidos era para la fabricación de adhesivos o bien como cubierta antioxidante en superficies metálicas.

El uso como polímero o como monómero se fué apagando debido al amplio desarrollo de nuevos polímeros y al alto costo que el ácido sórbico presentaba como monómero en comparación con otros que además ofrecían mejores propiedades.

Sin embargo después de esa caída en cuanto a su uso se efectuaron investigaciones y se encontró que era un buen catalizador, aditivo o bien un estabilizador térmico en presencia de otras sustancias para determinados polímeros y a partir

de entonces la actividad de patentamiento se volvió a incrementar.

Así se tiene que sobre finales de los cincuentas y principios de los sesentas se presenta el período de recesión mencionado y a partir de entonces se ha mantenido una actividad de patentamiento estable, si acaso con un incremento parcial sobre principios de 1970 y manteniéndose estable a partir de entonces.

De entre las empresas más importantes que han emitido patentes de uso del ácido sórbico como componente en procesos de polimerización se encuentran Stauffer Chemical Co., BF Goodrich y Nippon Synthetical Chemical Industry.



POLIMERIZACION

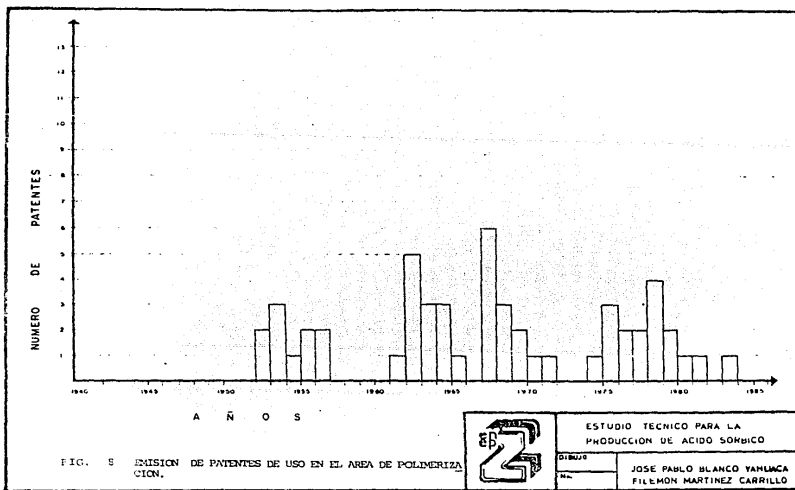


FIG. 8 EMISION DE PATENTES DE USO EN EL AREA DE POLIMERIZACION.



ESTUDIO TECNICO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

OTORGAR

MA.

JOSE PABLO BLANCO VALLARCA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

## OTRAS

Este campo abarca todas aquellas aplicaciones que no muestran una continuidad en el patentamiento y bien podrían considerarse dentro de las nuevas perspectivas de uso del compuesto.

Algunos de los usos que no se clasificaron debido a la falta de continuidad son, entre otros: en películas adhesivas resistentes al ataque de aceites, soluciones para litografía, en el abrillantamiento de la pulpa del papel, en insecticidas, pesticidas y fertilizantes, como inhibidor de corrosión, como antioxidante, en electropulido de acero inoxidable, agente acondicionador y en el control de viscosidad de lodos, en el fortalecimiento y recuperación de caucho, etc.

La actividad de patentamiento en este renglón se ha mantenido constante desde finales de los cuarentas con un leve incremento en los sesentas y una tendencia clara de aumento a finales de los setentas en adelante lo cual indica que el producto va presentando nuevas perspectivas de uso en diferentes áreas de la industria.

OTRAS

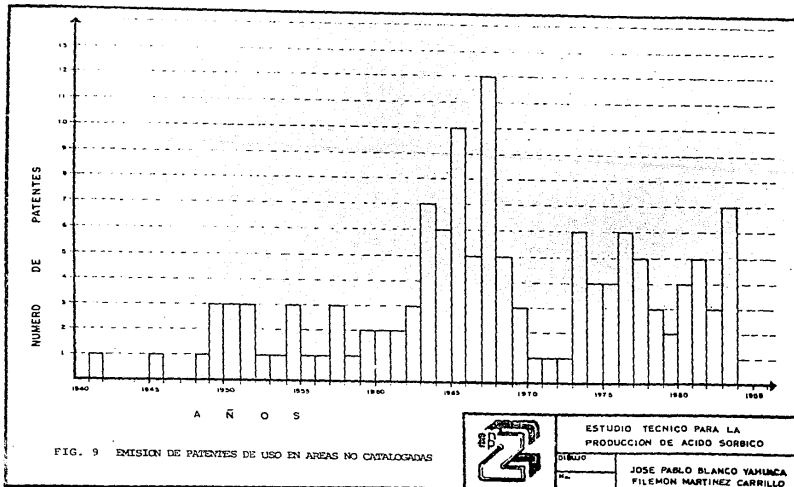
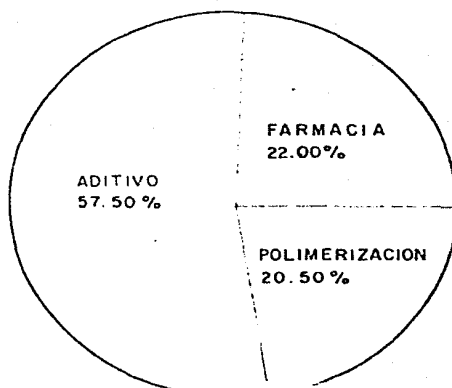


FIG. 9 EMISION DE PATENTES DE USO EN AREAS NO CATALOGADAS

FIG. 10 ANALISIS DE DISTRIBUCION DE PATENTAMIENTO



	PATENTES	FRACCION
ADITIVO	149	0.575
FARMACIA	57	0.220
POLIMERIZACION	53	0.205
TOTALES	259	1.000



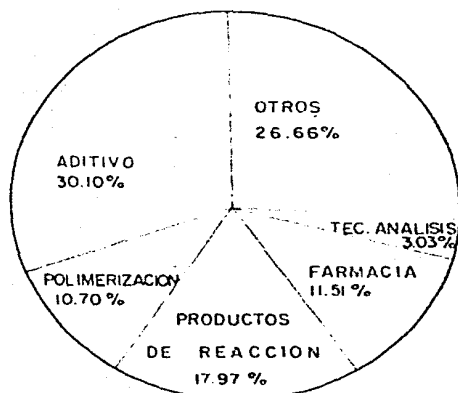
ESTUDIO TECNICO PARA LA  
PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DIBUJO:

No.:

JOSE PABLO BLANCO YAMUACA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

FIG. 11 ANALISIS DE DISTRIBUCION DE PATENTAMIENTO



	PATENTES	FRACCION
ADITIVO	149	0.3010
FARMACIA	57	0.1151
TECNICAS ANALISIS	15	0.0303
PRODUCTOS REACCION	89	0.1797
POLIMERIZACION	53	0.1070
OTROS	132	0.2666
TOTALES	495	1.0000



ESTUDIO TECNICO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DISEÑÓ

EL

JOSE PABLO BLANCO YAHUACA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

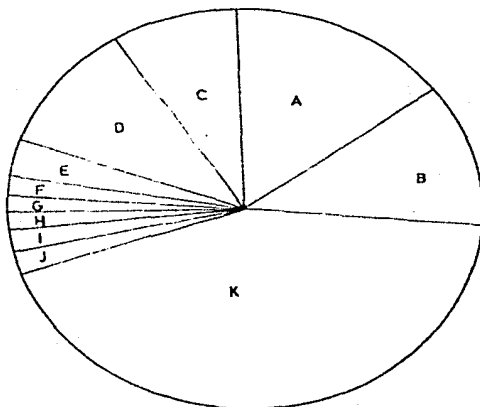
Después de haber analizado anteriormente la actividad de pa tentamiento y las áreas de aplicación para el ácido sórbico, así como la caracterización y desglose de los bloques de uso, se presenta enseguida el análisis encaminado a establecer cuales son las empresas líderes en el patentamiento para cada uno de los bloques de uso encontrados.

Este análisis aparte de mostrar que empresas son las que rea lizan trabajos de investigación sobre el producto, también servirá como elemento de juicio para la selección de la Tecnología más apropiada.

Para conseguir tal propósito requerirá de un análisis de pa tentamiento de los procesos de producción así como de las empresas líderes en ese aspecto, para que, complementado con este apartado pueda ser utilizado como elemento de juicio, entre otros, para la selección de la tecnología..

Las gráficas resultantes del tratamiento y recopilación de la información se muestran a continuación.

FIG. 12 EMPRESAS LIDERES EN PATENTAMIENTO DE USO COMO ADITIVO



EMPRESA	%
A PARTICULARES	14.84
B NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL IND.	12.26
C FARWERKE HOECHST	9.03
D URSS	9.03
E PROCTER & GAMBLE	2.58
F MONSANTO	1.94
G DAICELL	1.94
H EASTMAN KODAK	1.94
I NIPPON SHINYAKU	1.94
J TOYO SODA	1.94
K OTRAS	42.29



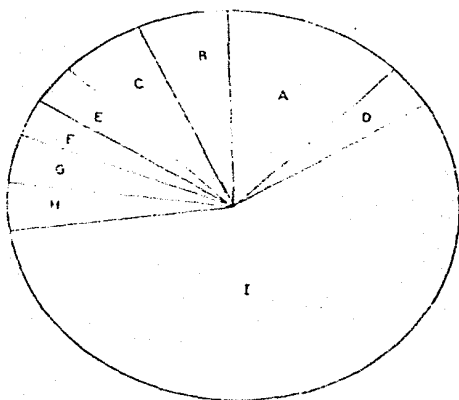
ESTUDIO TECNICO PARA LA  
PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DIBUJO:

No.

JOSE PABLO BLANCO YAHUACA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

FIG. 13 EMPRESAS LIDERES DE PARTICIPACION DE IVA EN EL AREA DE FARMACIA



EMPRESA	%
A FLOW PHARMACEUTICALS	13.04
B NIPPON SYNTHETICAL CHEM. IND.	5.52
C HOKKO CHEMICALS	6.52
D KYOWA HAKKU	4.35
E BASF	4.35
F NIKKO CHEMICALS	4.35
G FUJISAWA PHARMACEUTICALS	4.35
H CHUGAI PHARMACEUTICALS	4.35
I OTROS	52.17



ESTUDIO TECNICO PARA LA  
PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

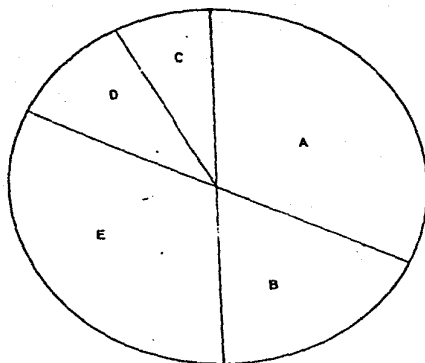
DIBUJO:

No.

JOSE PABLO BLANCO YAHUACA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO



FIG. 14 EMPRESAS LIDERES DE PATENTAMIENTO EN TECNICAS DE ANALISIS



EMPRESA	%
A NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL IND.	33.33
B DOW CHEMICAL	16.67
C SOLVAY	8.33
D HITACHI CO.	8.33
E OTROS	33.34

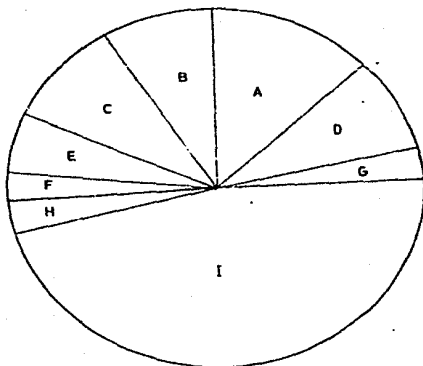


ESTUDIO TECNICO PARA LA  
PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DIBUJO:  
No.

JOSE PABLO BLANCO YAHUACA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

FIG. 15 EMPRESAS LIDERES DE PATENTAMIENTO DE USO EN EL AREA DE POLIMERIZACION



EMPRESA	%
A DEUTSCHES HYDRIERWERK	13.21
B UNION CARBIDE	9.43
C MONSANTO	7.55
D PARTICULARES	7.55
E CELANESE	5.66
F B. F. GOODRICH	3.77
G CIBA GEIGY A.-G	3.77
H ASHAI CHEMICAL IND.	3.77
I OTROS	49.06



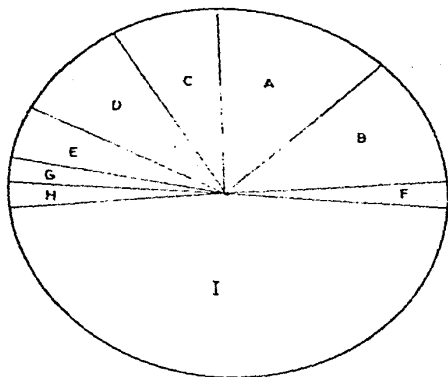
ESTUDIO TECNICO PARA LA  
PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DIBUJO:

Nº.

JOSE PABLO BLANCO YAHUACA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

FIG. 16 EMPRESAS LIDERES DE PATENTAMIENTO DE USO COMO PRODUCTO DE REACCION



EMPRESA	%
A CHISSO CORP	12.73
B FARBERWERKE HOECHST	10.91
C NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL IND.	9.09
D UNION CARBIDE	7.27
E HERCULES POWDER	4.55
F U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE	2.73
G DU PONT DE NEMOURS	2.73
H URSS	2.73
I OTROS	47.18



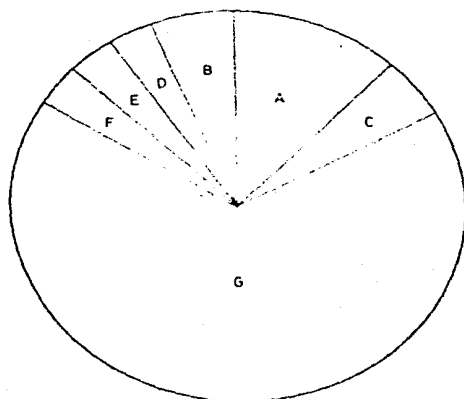
ESTUDIO TECNICO PARA LA  
PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DIBUJO:

No.:

JOSE PABLO BLANCO YAHUACA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

FIG. 17 EMPRESAS LIDERES EN PATENTAMIENTO DE USOS NO CATALOGADOS



EMPRESA	%
A PARTICULARES	12.24
B MONTECATINI	7.14
C ASHAI CHEMICALS	4.08
D NIPPON SYNTHETIC CHEM IND.	3.06
E EASTMAN KODAK	3.06
F WACKER CHEMIE	3.06
G OTRAS	67.36



ESTUDIO TECNICO PARA LA  
PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DIBUJO:

No.

JOSE PABLO BLANCO YAHUACA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

Como puede verse en los diferentes desarrollos efectuados con anterioridad el ácido sórbico es un producto que aunque se conoce desde el siglo anterior es solo desde mediados del presente siglo que inicia su despegue en cuanto a usos en diferentes áreas de la industria.

De entre los usos con mayor intensidad en cuanto a investigación se distingue el de aditivo en alimentos y productos farmacéuticos. Esta aplicación se ha mantenido a lo largo del tiempo como el uso primario, debido esto, en gran parte al continuo desarrollo de la industria alimenticia y de la necesidad de ésta de contar con productos que mantengan las propiedades de los productos por más tiempo contra el ataque de microorganismos como levaduras y hongos; esto es, que incrementan el período de comercialización del mismo. Para este propósito se utilizan sustancias con propiedades fungistáticas y bactericidas conocidos como conservadores; en este grupo de sustancias se encuentra el ácido sórbico.

Aparte del uso primario, el ácido sórbico ha encontrado aplicación en otras áreas donde cada vez se encuentran mayores aplicaciones, de entre estas en farmacia y en polimerización donde se ha constituido como un elemento importante para la comercialización y procesamiento.

Una de las áreas de gran importancia, por su número y la perspectiva de aplicación, lo constituye el apartado denominado en la clasificación adoptada como "otros usos". Aquí se observa una gran actividad de patentamiento en áreas de la industria muy variadas. Cada uno de estos usos se constituye como un punto de arranque para la investigación en el campo de referencia, constituyéndose en conjunto como los usos potenciales para el ácido sórbico. La cantidad de trabajos publicados hace esperar un desarrollo amplio en diversas áreas en las que ahora solo se han realizado algunos intentos para la implementación de su uso.

Como producto del análisis de patentadores se ha detectado un grupo de empresas que ha mantenido una continuidad en la investigación desde el despegue en las aplicaciones del ácido sórbico (sobre los sesentas).

De entre estas empresas las que tienen mayor porcentaje en cuanto a trabajos de investigación en las diferentes áreas, como se puede observar en las gráficas correspondientes, Son:

FARWERKE HOECHST A-G

NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRIES

UNION CARBIDE

DAICELL  
WACKER CHEMIE A-G  
MONSANTO  
CHISSO CORP  
ETC...

Destacan también por su número y en especial en trabajos de investigación como conservador en alimentos los esfuerzos realizados por particulares, esto es, personas que no pertenecen al grupo de investigación de alguna empresa en especial.

En Rusia también se han efectuado una gran variedad de investigaciones en las diferentes áreas.

## CAPITULO IV ASPECTOS ECONOMICOS



## ASPECTOS ECONOMICOS

El destino final de todo producto es un mercado, en el cual debe llevarse a cabo un estudio, dándonos a conocer las posibilidades y dificultades que tendremos al tratar de introducir un determinado producto, dicho estudio contempla;

- 1.- Características del producto
- 2.- Consumidores
- 3.- Productores
- 4.- Importaciones
- 5.- Exportaciones

A continuación se definen cada uno de los puntos anteriores.

### 1 CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO

Estas, están bien definidas en la primera parte del presente trabajo, por lo que sería redundante hablar de ellas.

### 2 CONSUMIDORES

Al consumidor, lo fijamos como la persona física o moral, que requerirá del producto (ácido sórbico).

Actualmente el destino de las importaciones tiene como principales compradores, en el mercado nacional a:

- Química Hoechst de México
- Celanese Mexicana

### 3 PRODUCTORES

Dentro de los productores de ácido sórbico, que satisfacen el mercado nacional, encontramos, a través de la revisión al Anuario Nacional de la Industria Química desde 1975 a 1985, tenemos los siguientes:

PAIS	% DE VENTAS TOTALES
Japón	44.26
R.F.A.	34.86
E.U.A.	14.42
Otros	6.45

Siendo que por compañía productora potencialmente;

- NIPPON SYNTETIC CHEM IND.
- FARBERWERKE HOECHST A. G.
- UNION CARBIDE Y MONSANTO

El precio de venta se puede encontrar en la tabla 8.

#### 4 IMPORTACIONES

Como mencionamos anteriormente los principales productores de ácido sórbico, son las compañías Japonesas, Alemanas y Norteamericanas, las que satisfacen la demanda real del mercado nacional, siendo que la gráfica que representan las importaciones es la misma que la de consumo aparente, esto es;

$$\text{CONSUMO APARENTE} = \text{PRODUCCION} + \text{IMPORTACION} - \text{EXPORTACION}$$

Dado que tanto la producción como la exportación es nula, tenemos:

$$\text{CONSUMO APARENTE} = \text{IMPORTACION}$$

#### 5 EXPORTACIONES

No las hay en este mercado

## ASPECTOS ECONÓMICOS GENERALES

El consumo mundial hasta el año de 1980, - fué de  $1.3$  a  $1.5 \times 10^4$  toneladas métricas y el aparato productivo fué de  $2.0$  a  $2.4 \times 10^4$  toneladas métricas.

TABLE 8

DATOS DE IMPORTACION DE ACIDO SORBICO (1975 - 1985)

P A I S	CANTIDAD	VALOR
Alemania Occidental	23 600	822 520
Estados Unidos	1 789	24 040
Japón	3 000	132 650
Total	28 389	979 210

(Año '75)

P A I S	CANTIDAD	VALOR
Alemania Occidental	25 010	1 313 679
Estados Unidos	13 686	521 945
Japón	13 300	594 458
Panamá	1 300	39 000
Total	53 296	2 469 082

(Año '76)

P A I S	CANTIDAD	VALOR
Alemania Occidental	34 910	2 877 991
Bélgica - Luxemburgo	4 000	203 118
España	200	7 437
Estados Unidos	22	2 747
Italia	751	3 949 551
Japón	28 520	2 245 528
Perímetros libres	8 118	15 878
Total	68 521	9 302 250

(Año '77)

P A I S	CANTIDAD	VALOR
Alemania Occidental	28 032	2 202 860
Bélgica - Luxemburgo	4 000	172 535
Estados Unidos	1 327	69 260
Japón	27 770	2 290 088
Países Bajos	4 000	275 882
Total	65 129	5 010 625

(Año '78)

P A I S	CANTIDAD	VALOR
Alemania Occidental	27 000	1 978 887
Estados Unidos	15 474	1 299 338
Japón	30 850	2 302 042
Total	73 324	5 580 267

(Año '79)

P A I S	CANTIDAD	VALOR EN MILES DE PESOS.
Alemania Occidental	50 200	4,950
Bélgica - Luxemburgo	1 000	145
Estados Unidos	12 534	1,327
Francia	50	7
Japón	34 000	3,817
Total	97 784	10,246

(Año '80)

P A I S	CANTIDAD	VALOR (MILES DE PESOS)
Alemania Occidental	60 080	6,966
Alemania Oriental	22 000	2,265
Bélgica - Luxemburgo	11 082	1,351
Estados Unidos	16 056	2,189
Japón	53 940	6,326
Total	163 158	19,097

(Año '81)

P A I S	CANTIDAD	VALOR (MILES DE PESOS)
Alemania Occidental	38 000	5,965
Bélgica - Luxemburgo	6 000	1,944
Estados Unidos	15 571	3 843
Japón	109 000	25 124
Total	168 571	36 876

(Año '82)

P A I S	CANTIDAD	VALOR (MILES DE PESOS)
Alemania Occidental	36 550	21 316
Estados Unidos	29 310	17 680
Japón	83 555	46 794
Total	149 421	85 790

(Año '83)

P A I S	CANTIDAD	VALOR (MILES DE PESOS)
Alemania Occidental	29 700	22 703
Bélgica - Luxemburgo	6 000	5 104
Estados Unidos	74 657	53 929
India	1 458	1 161
Japón	91 050	73 604
Total	202 865	156 501

(Año '84)

P A I S	CANTIDAD	VALOR (MILES DE PESOS)
Alemania Occidental	51 350	57 104
Bélgica - Luxemburgo	3 000	2 744
Estados Unidos	151 593	149 759
Japón	33 400	32 011
Virgenes, Is. EUA	4 990	6 827
Total	244 333	248 445

(Año '85)

- NOTAS: - Las cantidades son reportadas en KGL  
 - Los valores se reportan en pesos del 75 al 79  
 y en miles de pesos del 80 al 85.



## PROYECCION DE DEMANDA

El pronóstico de la demanda es esencialmente una extensión del análisis de la demanda presente sobre la cual se pretende desarrollar un proyecto. Por esta razón, los parámetros que indican el tamaño del mercado, su velocidad y su grado de crecimiento, entre otros, deben someterse a un proceso de refinamiento antes de ser utilizados para efectuar proyecciones.

Existen muchos métodos para pronosticar la demanda de un producto. Los métodos mayormente empleados para estimar la demanda futura están basados en:

- 1) Encuestas de intenciones de compra
- 2) Examen de la opinión de ventas
- 3) Opinión de expertos
- 4) Pruebas de mercado
- 5) Análisis estadístico de series en el tiempo
- 6) Modelos econométricos de demanda

Las encuestas de intenciones de compra procuran conocer que piensan los compradores potenciales de un producto respecto a su conducta futura. Estas encuestas pueden tomar diferentes formas, pero generalmente se procura obtener una

información en términos de probabilidades de la reacción del consumidor frente a ciertas variables claves: precios, crédito, calidad del bien, evolución del nivel de actividad general, etc.

Generalmente es importante conocer la opinión de quienes están en contacto con los compradores. Un estudio de este tipo requiere bastante cuidado, por los posibles sesgos que pueden introducirse al hacer su diseño; pero aún así, muchas veces esos sesgos pueden corregirse.

La consulta de la opinión de expertos bien informados puede ser útil en un estudio de mercado, en particular cuando el diseño de un estudio especial puede resultar muy difícil y costoso.

En algunos casos cuando trata de comercializar un nuevo producto o una variante particular de un producto existente se suele recurrir a pruebas de mercado. Estas pruebas consisten, en introducir un producto y promover su venta en un área limitada o dirigida a un grupo específico de compradores.

La existencia pasada suele en algunos casos ser una buena fuente para estimar el comportamiento futuro de la demanda

de un bien. Un método relativamente simple es hacer proyecciones de la tendencia. La proyección de la tendencia consiste en ajustar una función a los datos sobre consumo referidos a un período en el pasado y luego estimar el consumo en años futuros de acuerdo con los parámetros de la función de ajuste.

Los modelos económicos de mercado pueden tratar simplemente el lado de la demanda o bien considerar la interacción de demanda y oferta. En el primer caso se trata de resumir en unas pocas variables los distintos elementos que determinan la demanda. A partir de ahí se establece una relación funcional cuyos parámetros se estiman por medio de cálculos de regresión. Con base en estas estimaciones, asignando valores a las variables consideradas independientemente, se predice al comportamiento de las cantidades de la demanda.

Para el caso que se analiza, la opción para la proyección de la demanda que se considera como más adecuada por las características inherentes al producto analizado, es la evaluación por medio del análisis estadístico de series en el tiempo.

Así, si se tiene que la demanda real es:

$$\text{DEMANDA REAL} = \text{PRODUCCION} + \text{IMPORTACION}$$

Para el ácido sórbico en México se tiene que:

$$\text{PRODUCCION} = 0$$

Por lo tanto resulta que:

$$\text{DEMANDA REAL} = \text{IMPORTACIONES}$$

Entonces la proyección de la demanda real va a ser directamente la proyección de importaciones que se presentan en el país.

A continuación se presentan los datos de importación del ácido sórbico redondeados a enteros (en toneladas/año) comprendidos entre el período de 1960 a 1985.

Enseguida se presenta también el análisis de ajuste de los datos de importación mediante regresión lineal (exponencial, potencial e hiperbólica), y regresión polinomial (1°, 2°, 3° y 4° grado), con el objeto de establecer, mediante la ecuación con mejor ajuste, la proyección de la demanda real.

Esta proyección debe tomarse como una aproximación solamente dado que las importaciones no siguen un modelo estableci

do pues dependen de diferentes aspectos que no pueden establecerse de antemano. Así pues se presenta tal proyección como un intento de establecer la tendencia cuantitativa de la demanda (en nuestro caso particular referida como las importaciones).

TABLA 9 DEMANDA REAL DEL ACIDO SORBICO (1960 - 1983)

AÑO	TONELADAS/AÑO
1960	2
1961	2
1962	4
1963	7
1964	8
1965	14
1966	13
1967	18
1968	11
1969	12
1970	10
1971	18
1972	14
1973	24
1974	34
1975	28
1976	53
1977	69
1978	65
1979	73
1980	98
1981	164
1982	169
1983	150
1984	203
1985	244

CORRELACION DE IMPORTACIONES CONTRA TIEMPO

X	Y	POTENCIAL :	EXPONENCIAL :	HIPERBOLICA :
6.0000000+001	2.0000000+000	2.56853744+000	2.91014171+000	2.11992598+000
6.1000000+001	7.0000000+000	3.16533757+000	3.46990166+000	3.23455087+000
6.2000000+001	4.0000000+000	3.86769725+000	4.13733023+000	4.4711100+000
6.3000000+001	7.0000000+000	4.75915253+000	4.973112649+000	5.74397200+000
6.4000000+001	8.0000000+000	5.80742353+000	5.88208192+000	7.16326934+000
6.5000000+001	1.4000000+001	7.06475240+000	7.01241397+000	8.71235907+000
6.6000000+001	1.3000000+001	8.56362052+000	8.36224069+000	1.04098991+001
6.7000000+001	1.2000000+001	1.03624987+001	9.97093874+000	1.22733022+001
6.8000000+001	1.1000000+001	1.24966822+001	1.18188171+001	1.43447320+001
6.9000000+001	1.2000000+001	1.50292765+001	1.41756022+001	1.66424327+001
7.0000000+001	1.0000000+001	1.80271897+001	1.6902591+001	1.92125301+001
7.1000000+001	1.3000000+001	2.15673666+001	2.01533761+001	2.21065185+001
7.2000000+001	1.4000000+001	2.57351640+001	2.40029824+001	2.53897402+001
7.3000000+001	2.4000000+001	3.06407262+001	2.8519363+001	2.91463228+001
7.4000000+001	3.4000000+001	3.63906165+001	3.41630812+001	3.34867992+001
7.5000000+001	2.8000000+001	4.31199956+001	4.07242644+001	3.85595251+001
7.6000000+001	5.3000000+001	5.09789782+001	4.85944566+001	4.45695974+001
7.7000000+001	6.9000000+001	6.01325603+001	5.79116855+001	5.17850394+001
7.8000000+001	6.5000000+001	7.07927761+001	6.90506871+001	6.06349735+001
7.9000000+001	7.2000000+001	8.31615295+001	8.21326931+001	7.17338510+001
8.0000000+001	9.3000000+001	9.74926436+001	9.81692400+001	8.60638189+001
8.1000000+001	1.2400000+002	1.14070227+002	1.17051905+002	1.05275999+002
8.2000000+001	1.6900000+002	1.33203372+002	1.3956612+002	1.32377892+002
8.3000000+001	1.5000000+002	1.55265242+002	1.66419E3+002	1.72485207+002
8.4000000+001	2.0300000+002	1.8064353E+002	1.9842109+002	2.43226738E+002
8.5000000+001	2.4400000+002	2.0979142E+002	2.36586910E+002	3.87550866E+002

## AJUSTE POLINOMIAL

Y	PRIMER GRADO	SEGUNDO GRADO	TERCER GRADO	CUARTO GRADO
2.00000000+000	-4.02563771+001	2.27574158+001	-1.10664531+000	2.45532227+001
2.00000000+000	-3.23988876+001	1.54942542+001	2.11468116+000	2.01946411+001
4.30000000+000	-2.45414581+001	9.49130353+000	4.41345215+000	3.10427246+001
7.00000000+000	-1.66840266+001	4.74847412+000	5.97863770+000	3.22568970+001
0.00000000+000	-1.82659912+000	1.26562500+000	7.00000000+000	3.50000000+001
1.40000000+001	-9.69169947+001	-9.57092285+001	7.66274805+000	3.64277441+001
1.30000000+001	6.88259899+000	-1.91974929+000	8.16257919+000	3.77388916+001
1.30000000+001	1.47456894+001	-1.62234497+000	8.60458008+000	3.90754395+001
1.10000000+001	2.26031169+001	-6.48492535+002	9.43477031+000	4.06225586+001
1.20000000+001	3.04605484+001	2.75274658+000	1.03776367+001	4.25185327+001
1.00000000+001	3.83179779+001	6.63041352+000	1.23133545+001	4.50265752+001
1.80000000+001	4.61754074+001	1.21689824+001	1.48210547+001	4.82051952+001
1.40000000+001	5.40328269+001	1.87659912+001	1.89203125+001	5.25078320+001
2.40000000+001	6.18902664+001	2.66239319+001	2.29703369+001	5.78653423+001
3.40000000+001	6.97476959+001	3.57419120+001	2.89708252+001	6.45205457+001
2.80000000+001	7.76051254+001	4.61194931+001	2.65108643+001	7.27111206+001
5.30000000+001	8.54625549+001	5.77584482+001	4.57632734+001	8.26201172+001
6.90000000+001	9.33199844+001	7.06564026+001	5.69681396+001	9.44559937+001
6.50000000+001	1.01177414+002	8.48147278+001	7.02640381+001	1.08424744+002
7.30000000+001	1.09034843+002	1.00232154+002	8.5852998+001	1.24735718+002
9.80000000+001	1.16892273+002	1.16911621+002	1.01937500+002	1.43601552+002
1.44000000+002	1.24749702+002	1.34830220+002	1.24693864+002	1.65297915+002
1.69000000+002	1.32607132+002	1.54048859+002	1.48316004+002	1.89863220+002
1.50000000+002	1.40464561+002	1.74507599+002	1.74993164+002	2.17699524+002
2.03000000+002	1.48321991+002	1.96224410+002	2.04935039+002	2.48971600+002
2.34000000+002	1.56179420+002	2.19205322+002	2.38270752+002	2.83907898+002



POTENCIAL:	Y = 3.569C4174-023*x** 1.26401124*001						
	ERROR STANDARD: 1.560E+001,	COEFICIENTE DE CORRELACION:	-0.4130				
EXPONENCIAL:	Y = 7.53106762-005*EXP( 1.75924554-001*x)						
	ERROR STANDARD: 1.2635*001,	COEFICIENTE DE CORRELACION:	-0.4393				
HIPERBOLICA:	Y = (-1.77962867*001 * 3.07535172-001*x)/(1.0 * -1.15114274-002*x)						
	ERROR STANDARD: 3.3155*001						
GRADO 1:	Y = -5.11702087+002 + 7.85742950+000*x						
	ERROR STANDARD: 3.5091+001,	COEFICIENTE DE CORRELACION:	0.35393				
GRADO 2:	Y = 2.76449219+003 + -2.349E04.69+001*x						
	+ 6.20041122-001*x**2						
	ERROR STANDARD: 1.517E+001						

\*\*\* MEJOR AJUSTE: \*\*\*

GRADO 3: 
$$Y = -9.04700000 \cdot 003 + 4.11437500 \cdot 002 \cdot X$$
$$+ -6.23276953 \cdot 000 \cdot X^{**2}$$
$$+ 3.15704346 \cdot 002 \cdot X^{**3}$$

ERROR STANDARD: 1.1265\*001

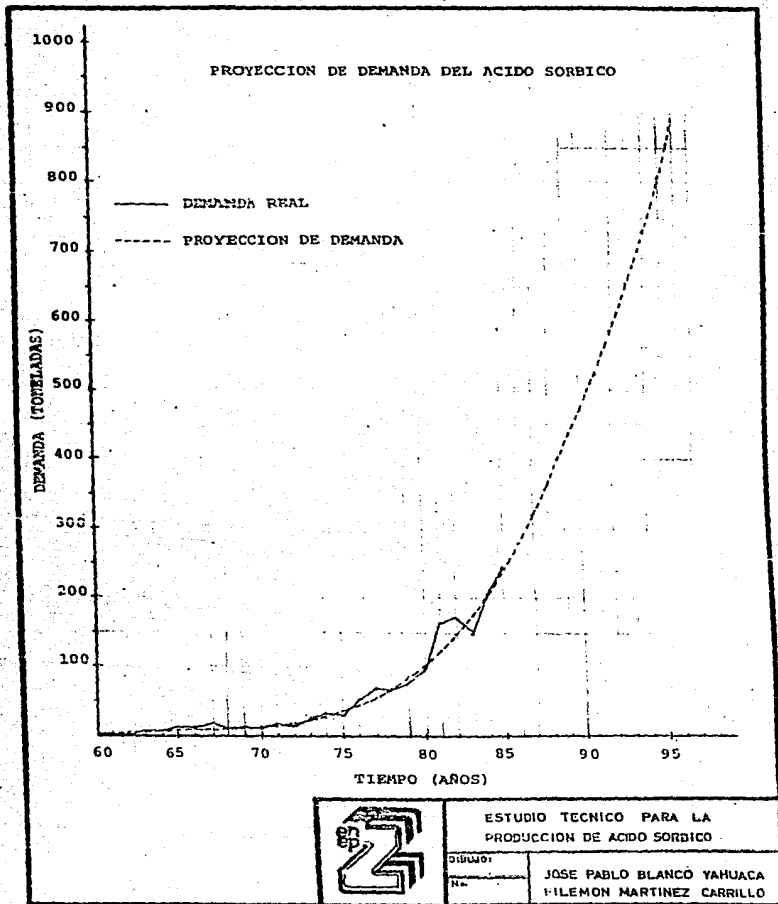
GRADO 4: 
$$Y = -5.82300000 \cdot 003 + 2.27656750 \cdot 002 \cdot X$$
$$+ -2.1640625 \cdot 000 \cdot X^{**2}$$
$$+ -5.34820557 \cdot 003 \cdot X^{**3}$$
$$+ 1.09812916 \cdot 004 \cdot X^{**4}$$

ERROR STANDARD: 3.44707\*001

Aplicando la ecuación que proporcionó el mejor ajuste (ajuste polinomial de 3er. grado), se efectúa la proyección para los diez años siguientes al último reportado (1985), los resultados obtenidos son:

PROYECCION DE DEMANDA REAL

AÑO	TONELADAS/AÑO
1986	277.7378
1987	318.4224
1988	363.5014
1989	412.5791
1990	466.0400
1991	524.0735
1992	586.369
1993	654.61606
1994	727.5040
1995	805.7224
1996	889.4606



## PRECIOS DEL ACIDO SORBICO.

Los precios del ácido sórbico se han mantenido estables a lo largo del tiempo, como puede observarse en los precios reportados en E.U.A. durante el periodo comprendido de 1981 a 1986.

Con todo y que no se presenta variación continua en el precio se presentan pequeñas perturbaciones que tienden generalmente a estabilizarse en un valor consistente.

En seguida se muestra los precios del ácido sórbico donde se puede apreciar la tendencia descrita, además se presentan los precios de los dos últimos años con las fechas a las que aplica el precio así como también si se cuenta con un rango de precio (como función de la calidad del producto).

## PRECIOS DEL ACIDO SORBICO.

Los precios del ácido sórbito se han mantenido estables a lo largo del tiempo, como puede observarse en los precios reportados en E.U.A. durante el período comprendido de 1981 a 1986.

Con todo y que no se presenta variación continua en el precio se presentan pequeñas perturbaciones que tienden generalmente a estabilizarse en un valor consistente.

En seguida se muestra los precios del ácido sórbito donde se puede apreciar la tendencia descrita, además se presentan los precios de los dos últimos años con las fechas a las que aplica el precio así como también si se cuenta con un rango de precio (como función de la calidad del producto).

AÑO	MES	PRECIO (DOLARES)
1981	Enero	2.85 lb
	Diciembre	2.85 lb
1982	Enero	2.95 lb
	Diciembre	2.85 lb
1983	Enero	2.85 lb
	Diciembre	2.85 lb
1984	Enero	2.85 lb
	Diciembre	2.30 lb

TABLA 12 PRECIOS DEL ACIDO SORBICO (USA)

1985

F E C H A	PRECIO (DOLARES/lb)	
7 Enero	2.85	
28 Enero	2.85	
4 Febrero	2.85	
11 Febrero	2.85	
25 Febrero	2.85	
4 Marzo	2.85	
18 Marzo	2.85	
1 Abril	2.85	
8 Abril	2.85	
15 Abril	2.85	
22 Abril	2.85	
6 Mayo	2.85	
20 Mayo	2.85	
27 Mayo	2.85	
3 Junio	2.85	3.10
1 Julio	2.85	3.10
15 Julio	2.85	3.10
29 Julio	2.85	3.10
12 Agosto	2.85	3.10
26 Agosto	2.85	3.10
9 Septiembre	2.85	3.10
30 Septiembre	2.85	3.10
14 Octubre	2.85	3.10
28 Octubre	2.85	3.10
11 Noviembre	2.85	3.10
25 Noviembre	2.85	3.10
2 Diciembre	2.85	3.10
9 Diciembre	2.85	3.10
16 Diciembre	2.85	3.10
23 Diciembre	2.85	3.10
30 Diciembre	2.85	3.10

TABLA 13      PRECIOS DEL ACIDO SORBICO (USA)



1986

F E C H A	PRECIO (DOLARES/lb)	
13 Enero	2.85	3.10
27 Enero	2.85	3.10
10 Febrero	2.85	3.10
24 Febrero	2.85	3.10
10 Marzo	2.85	3.10
24 Marzo	2.85	3.10
7 Abril	2.85	3.10
14 Abril	2.85	3.10
21 Abril	2.85	3.10
28 Abril	2.85	3.10
2 Mayo	2.20	3.10
12 Mayo	2.20	3.10

TABLA 14 PRECIOS DEL ACIDO SORBICO (USA)

## DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS

El análisis de la disponibilidad de materias primas no se puede efectuar de manera directa dado que, en el caso del ceteno no es una sustancia que puede comercializarse directamente, en vez de esto se muestran los datos del anhídrido acético, el cual es la fuente principal para la obtención del ceteno (mediante pirólisis). También en la misma circunstancia se encuentra la  $\gamma$ -vinil- $\gamma$ -butirolactona, para la cual se presenta como referencia los datos del butadieno materia prima utilizada junto con el acetato mangánico para su producción; por último se presentan datos de plantas y capacidades de las mismas para la producción de las tres materias primas implicadas tomando en consideración las circunstancias antes mencionadas para el ceteno y la  $\gamma$ -vinil- $\gamma$ -butirolactona.

Disponibilidad de anhídrido acético.

Para mostrar esta se presentan como marco de referencia los datos obtenidos del anuario de la ANIQ.

	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
Producción	25513	27987	32525	35918	45589	65486	66064	76372
Importación	—	—	—	2677	76	—	—	—
Exportación	—	—	—	—	—	—	—	—
Consumo aparente.	25513	27987	32525	38595	45665	65486	66864	76372
Incremento C. A. %	161	9.7	16	18.6	18.3	43.4	2.1	14.2
Capacidad instalada.	24500	33000	34000	34000	67000	67000	67000	67000

Los productores del anhídrido acético son:

Celanese Mexicana, S. A.

Química SINEX, S. A.

La caracterización del butadieno es la siguiente:

	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
Producción	18311	17333	17047	12261	14613	18519	20101	18185
Importación	39651	34364	54820	55980	60387	76180	81219	96869
Exportación	—	—	—	—	—	—	—	—
Consumo aparente.	57962	51697	71867	68241	75000	94699	101390	115054
Incremento C. A. %	36.4	10.8	39.0	5.0	9.9	26.3	7.1	13.5
Capacidad instalada.	55000	55000	55000	55000	55000	55000	55000	55000

La capacidad instalada reportada corresponde a la de la planta existente en Cd. Mañero Tamaulipas la cual opera desde 1975. Existen además proyectos por PEMEX para su producción por una capacidad total de 155 000 toneladas por año desglosadas como sigue:

CAPACIDAD	LOCALIZACION	STATUS
55 000 T/A	Lázaro Cárdenas, Mich.	Planeación
100 000 T/A	Morelos, Veracruz	Ingeniería

Disponibilidad de crotonaldehído.

La producción del crotonaldehído está cubierta en su totalidad por Celanese Mexicana, S. A.; aunque también se obtiene como subproducto en el proceso de producción de acetaldehído, no se puede efectuar una cuantificación real de la cantidad potencial que podría recuperarse para su utilización como materia prima en la producción de ácido sórbico.

En la actualidad son dos plantas las que producen al crotonaldehído como producto principal, con una capacidad autorizada total de 122 000 toneladas por año distribuidas en la siguiente forma:

**CAPACIDAD****LOCALIZACION**

35 000

Celaya, Gto.

87 200

Cosoleacaque, Ver.

**CAPITULO V      ASPECTO TECNICO**

## EVALUACION TECNICA

En esta unidad pretendemos presentar un análisis de las etapas que forman parte de la evaluación de procesos industriales para la producción de ácido sórbico, proporcionando guías generales en cuanto a los conceptos sobre lo que es conveniente poner especial atención para llevar a cabo una adecuada evaluación.

Para ubicar el propósito de nuestro trabajo dentro del contexto general del desarrollo de un proyecto, que se inicia desde su concepción, normalmente originada por la virtual conveniencia de satisfacer un mercado.

Una vez detectado el interés de obtener un cierto producto, se inicia un primer estudio tendiente a identificar aquellos procesos que resulten viables para lograr el objetivo de obtención del producto y dentro de las restricciones impuestas por la disponibilidad de materias primas y de servicios auxiliares, así como las necesidades de satisfacer ciertas especificaciones en los productos. Se ha efectuado un primer tamizado de procesos al deslindar cuales de ellos son a nivel laboratorio, planta piloto o nivel industrial.

Para continuar desearíamos dar un concepto de TECNOLOGIA ya

que este término lo estaremos utilizando frecuentemente a lo largo del desarrollo de la presente unidad:

**TECNOLOGIA:** Es el conjunto de conocimientos que definen la manera y la proporción con que se combinan los factores y variables que intervienen en el proceso de producción de bienes y servicios.

Basados en esta definición, podemos considerar que la actitud esperada por parte de un empresario es la de buscar para la realización de sus proyectos, aquellas tecnologías que le permitan el máximo rendimiento de su capital, a través de la mejor utilización posible de los recursos disponibles y por consecuencia más baratos.

Eso significa que en el caso de economías, como la de México, en donde hay abundancia de mano de obra, por tanto desempleo, para la realización de los proyectos se deberá pugnar por tecnologías con baja intensidad de capital y alto empleo de mano de obra.

Esta filosofía presenta un gran inconveniente, ya que considera a la tecnología como una variable secundaria en función de la disponibilidad y costo de los recursos, y se le trata como un dato fácil de ser arreglado y adaptado; siendo que en la



realidad es otra; hoy en día la tecnología es una variable de terminante capaz de imponer soluciones propias a nivel particular de disponibilidad de recursos de una cierta economía.

Lo anterior se ve muy frecuentemente reflejado en el hecho de que para la realización de un proyecto se ve "obligada" a utilizar una cierta tecnología (Procesos y Equipo), debiendo adaptar el resto de su producto a las condiciones específicas de esta tecnología.

Las principales razones para que tal situación se presente en los países en desarrollo son:

- . La casi total inexistencia de oferta de tecnología sin uso intensivo de capital.
- . Falta de información tecnológica.
- . Factores de distorsión de la selección de tecnología.

Las principales causas de por qué esto ocurre son:

- . Los centros productores de tecnologías están casi todos en países ricos donde hay exceso de capital en relación a la mano de obra disponible. Estas tecnologías son ge

neralmente sofisticadas y con alto grado de automatización.

- . Dificultades e inversión que se requieren para crear y operar Bancos de Datos sobre Tecnologías.
- . Los propios incentivos al fomento industrial que ofrecen capital a tasas de interés muy convenientes, que en algunos casos, economías en proceso de inflación, éstas tasas llegan a niveles reales negativos.
- . La libre competencia, la cual impone el buscar la máxima reducción de costos posible, la que se logra casi siempre mediante el uso de las tecnologías más modernas posibles.
- . La obligación de fuertes pagos de beneficios sociales - en base a sueldos y no sobre utilidades.

La situación mencionada en los párrafos anteriores no es del todo negativa, siempre y cuando contemos con una metodología adecuada para la selección y negociación de esa tecnología que nos vemos "obligados" a utilizar, la cual disminuyera los efectos negativos que se generan de esta situación entre los que se cuenta; desempleo, pagos excesivos lo que ayuda a nues

tro déficit de la Balanza de Pagos, ineficiencia en la adaptación de dicha tecnología a las condiciones específicas del país (tales como materias primas, servicios, infraestructura, mano de obra, etc.), altos costos de operación.

## EVALUACION Y SELECCION DE TECNOLOGIA

El procedimiento para efectuar la evaluación adecuada de tecnología está basado en el desarrollo y análisis de los siguientes puntos:

- 1.- Recopilación de Información.
- 2.- Elaboración del Perfil Tecnológico  
Proceso  
Producto
- 3.- Contacto Preeliminar con Proveedores de Tecnología Potencial.
- 4.- Evaluación Preeliminar.
- 5.- Determinación de Factores de Selección.
- 6.- Análisis Comparativo y Ponderación.
- 7.- Selección y Bases de Negociación.

A continuación se presenta la descripción de cada uno de los puntos anteriores y el seguimiento para evaluar y seleccionar a los poseedores potenciales de Tecnología para la producción de ácido sórbico.

### RECOPIACION DE INFORMACION.

A Consulta de Bibliografía  
Básica.

### FUENTES

Biblioteca

- B Revisión de patentes** Para conocer las caracterís  
ticas generales de los pro-  
cesos.
- C Directorio de Productos** Para identificar a los ac-  
tuales poseedores de las -  
tecnologías comerciales.
- D Publicaciones especializadas.** Técnicas y Comerciales, ta-  
les como, Chemical Age, Mar-  
keting Report, etc.
- E Asesoría Externa.** INFOPEC, CONACYT, CICH, etc.

#### PERFIL TECNOLÓGICO.

##### A Producto

- Especificaciones de materias primas.
- Especificaciones de producto terminado.

##### B Proceso

- Tipo de proceso.
- Tipo de catalizador o materias primas complementarias.
- Rendimientos y eficiencias (Capacidad Instantánea).
- Consumo de materias primas.

- Consumo de servicios.
- Cantidad y calidad de efluentes.
- Condiciones de operación.
- Materiales de construcción.
- Equipos claves.

#### CONTACTO PREELIMINAR CON PROVEEDORES DE TECNOLOGIA POTENCIALES

##### A Lista de proveedores potenciales.

- Compañías Japonesas
- Compañías Americanas
- Compañías Europeas

Es precisamente en este punto donde surge la necesidad de hacer las solicitudes de cotización a los proveedores potenciales, por medio de licenciadores preseleccionados, cuyas ofertas tendrán que evaluarse para llegar a una decisión final.

Es por esto que surge;

##### B Solicitud de Información. Cuestionario

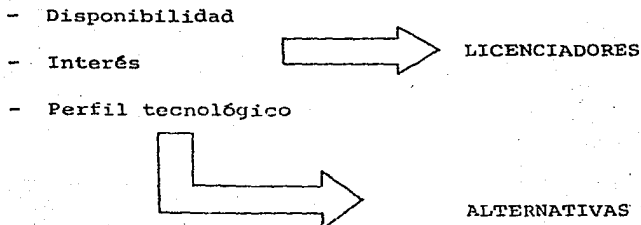
- Descripción del proceso. Diagrama de flujo
- Consumos de materias primas y servicios
- Especificaciones de producto terminado y materias primas.

- Requerimientos de mano de obra y mantenimiento.
- Calidad y cantidad de efluentes.
- Requerimientos de seguridad.
- Estimado de inversión en límite de batería.
- Garantías.
- Experiencia en licenciamiento.
- Cobertura de la licencia.
- Coste de la licencia, paquete de ingeniería básica y servicios de asistencia técnica.

C Entrevistas. Convenio de confidencialidad.

**EVALUACION PREELIMINAR.**

Evaluación preliminar como función de:



DETERMINACION DE FACTORES DE SELECCION.

- FACTORES ECONOMICOS:

Inversión; Equipos de proceso instalados.  
Servicios instalados.  
Instalaciones adicionales (Off-sites).  
Ingeniería de detalle.  
Terreno.  
Contingencias.  
Costos de Manufactura.  
Costos Indirectos.

- FACTORES TECNICOS:

Calidad del producto.  
Sub-Productos  
Disponibilidad de materias primas  
Flexibilidad y adaptación del proceso  
Efluentes  
Seguridad  
Requerimientos  
Requerimientos de mantenimiento  
Complejidad de operación  
Riesgo tecnológico (ciclo de vida).  
O.S.T. (On stream time).



- CARACTERISTICAS DEL LICENCIADOR:

Asistencia Técnica Futura  
Relaciones Comprador-Licenciador  
Garantías  
Otros productos  
Antigüedad de la tecnología  
Experiencia en licenciamiento  
Idioma, país de origen  
Oficinas en México

- COSTO DE LA LICENCIA:

Licencia  
Ingeniería básica  
Asistencia técnica y entrenamiento

ANALISIS COMPARATIVO Y PONDERACION

La mayor ponderación para seleccionar una tecnología determinada radica en su poder comercial y económico. Dado que esto los hace independientes y creativos para el desarrollo y optimización de nuevos procesos, teniendo como objetivo estar a la vanguardia de la Industria Química.

BASES DE NEGOCIACION

- GARANTIAS

- **ALCANCE DE:**

**Licencia**

**Paquete de Ingeniería Básica**

**Asistencia Técnica. Proyecto-Arranque y Demostración.**

**Entrenamiento**

- **PROGRAMA DE TRABAJO**

- **CONDICIONES DE PAGO**

- **LEY DE TRANSFERENCIA DE TECNOLOGIA**

## INVESTIGACION Y DESARROLLO

El desarrollo para encontrar la mejor ruta de síntesis del ácido sórbico, se presenta a continuación, analizando algunos de los trabajos llevados a cabo desde 1944 a 1983, iniciando desde la primera ruta de obtención, que fué la de crotonal<sub>2</sub> dehído y ácido malónico como materias primas, hasta las más recientemente desarrollada, que es la de la *N*-vinil-*N*-butirolactona y el catalizador adecuado para obtener altos rangos de pureza, y disminución de las etapas del proceso.

A continuación se dá un resumen de los principales autores - que contribuyeron a la síntesis y manufactura a nivel industrial.

### DECADA DE 1940 a 1949

AUTOR	AÑO	PAIS
C.F.H. Allen y J.V. Allan	1944	Estados Unidos
J.F. Arens y D.A. Van Dorp	1947	Checoslovaquia
H.J. Hagemeyer	1949	Estados Unidos
A.B. Boese Jr.	1949	Estados Unidos

DECADA DE 1950 a 1959

AUTOR	AÑO	PAIS
R.E. Miller y C: F. Nord	1951	Estados Unidos
J.R. Caldwell	1953	Estados Unidos
Kaname Hamamoto et al	1956	Japón
M.J. Astle	1956	Estados Unidos
A.E. Montagna	1957	Inglaterra
E.D. Bergman	1957	Estados Unidos
Hans Fernholz	1958	Alemania
G.J. Fisher y A.F. McLean	1958	Estados Unidos
Hans Fernholz	1959	Alemania
A.E. Montagna	1959	Inglaterra
B.I. Maroni	1959	Italia

DECADA DE 1960 a 1969

Hans Fernholz	1960	Alemania
Juwitt Hubert	1961	Inglaterra
H.J. Hagemeyer Jr.	1962	Estados Unidos
Kodama Tsutomo et al	1962	Japón
Julio Vita	1962	Italia
Kodpal Sieds et al	1962	Estados Unidos
S.A. Rhone-Poulenc	1962	Inglaterra
Nagrodzca Iwona et al	1963	Polonia
H.P. Crocker y J.W. Hamil	1963	Inglaterra

Ruths Kurt et al	1963	Alemania
Hans Fernholz	1963	Alemania
J.B. Sidney y E. D. Ronald	1964	Francia
Farbwerke Hoechst A.G.	1965	Alemania
Farbwerke Hoechst A.G.	1966	Alemania
N.L. Polianskaya	1966	Checoslovaquia
N.G. Polianskky	1966	Checoslovaquia
Gerhard Weissflog	1967	Alemania
Deutsches Hydrierwerk R.	1967	Alemania
U.S. Markevich	1967	Polonia
Andrezej Zmujdzin et al	1968	Polonia
Wacker-Chemia G.m.b.h.	1968	Francia
Eishi Uematsu et al	1969	Japón

DECADA DE 1970 a 1979

Itaru Takasu et al	1970	Japón
Hiroshi Nakamura	1970	Japón
N.G. Polianskky	1970	Checoslovaquia
Gerhard Kuentle	1970	Alemania
Wacker-Chemie G.m.b.h.	1970	Francia
Carl Bordenca	1970	Estados Unidos
Itaru Takasu	1972	Japón
Hans Fernholz	1973	Alemania
Kunihiko Sekiyama	1976	Japón

Mitsuhiro Goi et al	1976	Japón
Ramón Ruíz de Alda	1976	Brasil
Tsujino Yushiaki et al	1977	Japón

DECADA DE 1980 a 1983

Daicel Chemical Ind.	1980	Estados Unidos
Monsanto Co.	1981	Estados Unidos
Monsanto Co.	1982	Estados Unidos
Monsanto Co.	1983	Estados Unidos

## SINTESIS Y MANUFACTURA DEL ACIDO SORBICO.

Los trabajos que a continuación se presentan han sido agrupados por la ruta de reacción empleada así como los catalizadores, ya que estos juegan el papel más importante en la síntesis a nivel industrial.

C.F.H. Allen (31), sintetizó ácido sórbico a partir de crotonaldehído y ácido malónico, usando piridina como catalizador, los reactivos fueron calentados durante 3 horas en baño de vapor, el producto enfriado fué tratado con ácido sulfúrico con centrado en agua dando un rendimiento del 28 al 32%.

R.E. Miller (32), reflujo crotonaldehído con ácido malónico en presencia de piridina obteniendo un 40% de ácido sórbico.

Iwona Nagrodzka (1), realizó un método encaminado a obtener ácido sórbico puro en un alto rendimiento, empleando ácido malónico y lo condensó con crotonaldehído, en presencia de piridina y ácido sulfúrico. La mezcla fué calentada y enfriada, el pH se llevó a 3, el ácido sórbico fué extraído por filtración y purificado por recristalización, dando un 38% de rendimiento.

Zmujdzin Andrezej (2), usó un método parecido al de Allen

(31), obteniendo un rendimiento del 31%.

H.J. Hagemeyer Jr., ( ), realizó la síntesis industrial del ácido sórbico por condensación de crotonaldehído y ceteno en presencia de trifluoruro de boro, seguida de una destilación pirolítica a presión reducida dando  $\beta$ -lactona, la cual se convirtió en ácido sórbico por ebullición con ácido clorhídrico, dando un rendimiento del 70 al 80%.

A.B. Boese Jr., (3), empleó los mismos reactivos que Hagemeyer y sintetizó ácido sórbico, el cual recristalizó con benceno obteniendo ácido sórbico puro con un 73% de rendimiento.

Kaname Hamamoto (33), preparó ácido sórbico y examinó el producto intermedio de la reacción, la  $\beta$ -lactona del ácido 3-hidroxí-4-hexanoico, el cual se trató con sosa dando ácido sórbico en bajo rendimiento.

Hoechst A.G. (4), sintetizó ácido sórbico por descomposición térmica de un poliéster, derivado a partir de crotonaldehído y ceteno en presencia de un solvente orgánico y una amina alifática, el producto fue extraído por destilación a presión reducida obteniéndose ácido sórbico. También desarrollaron un método parecido al anterior empleando el procedimiento de reciclado para promover la cristalización de ácido sórbico, dan



do un rendimiento del 90%. El isobutirato de zinc fué empleado para la preparación del poliéster.

N.G. Poliansky ( ), preparó ácido sórbico por despolimerización de un poliéster del ácido 3-hidroxi-4-hexenoico en medio alcalino a altas temperaturas obteniéndose un rendimiento mayor al 69%.

Otra ruta empleada para la síntesis del ácido sórbico ha sido por la hidrólisis de un poliéster obtenido, por reacciones ya conocidas.

Tsumo Kodama ( 5 ), hidrolizó un poliéster en solución de fosfato de sodio al 15%, la mezcla fué calentada, enfriada y ajustada a un pH de 2 con ácido clorhídrico, dando ácido sórbico.

Gerhard Kuenstle ( 6 ), preparó un poliéster obtenido a partir de ceteno y crotonaldehído, el cual fué hidrolizado a partir de ácido clorhídrico a 80°C, después el producto fué enfriado y neutralizado dando ácido sórbico puro.

Compuestos de cadmio, también se han utilizado para la síntesis del poliéster del ácido sórbico.

Giulio Vita (7), hizo reaccionar crotonaldehído y ceteno a temperatura ambiente en presencia de salicilato de cadmio o hexahidro benzoato de zinc hasta formar una  $\beta$ -lactona, empleando altas temperaturas y por hidrólisis precipitó ácido sórbico, el rendimiento fué del 70% y con una pureza del 90 a 99%.

Takasu Itaru (8), empleó otro catalizador, acetyl acetato de cadmio dando un poliéster líquido café, el cual fué hidrolizado con HCl dando un rendimiento del 86.7% del ácido sórbico.

Se han empleado también compuestos de zinc como catalizadores, para la obtención de una mejor ruta de síntesis.

Zmojdzin Andrezej (9), realizó un método simple y eficiente para la preparación de ácido sórbico. El crotonaldehído fué mezclado con zinc y ceteno gaseoso para dar una poliacetona la cual se adicionó en HCl concentrado con agitación y el ácido sórbico fué obtenido en un alto rendimiento.

La Deutches Hydrierwerke Rodleben (10), obtuvo el ácido sórbico por reacción de ceteno y crotonaldehído en presencia de acetato de zinc a 40°C, destilándose el exceso de crotonaldehído y calentando el residuo con HCl durante una hora, dando un rendimiento del 84%.

H.P. Crocker (11), empleó el mismo catalizador al 1%, obteniendo un rendimiento del 82%.

S.J. Branch (12), trató los mismos reactivos en presencia de acetato de zinc, dando un poliéster intermediario, el cual fué calentado con xileno en medio ácido, la mezcla fué reflujada, enfriada y la fase de xileno fué separada obteniéndose ácido sórbico con un rendimiento del 47%.

G. Weisfloog (13), empleó un método similar al anterior obteniendo un rendimiento del 42%.

Takasu Itaru (14), empleó acetyl acetonato de zinc como catalizador, formándose un polímero, el cual fué hidrolizado con HCl obteniéndose el 85% de rendimiento.

J.R. Cadwell ( ), investigó un proceso de valor particular para la preparación de ácido sórbico, a partir de ceteno y crotonaldehído usando 2-etilbutirato de zinc como catalizador después de una pirólisis se obtuvo una  $\beta$ -lactona la cual fué hidrolizada y acidulada dando ácido sórbico crudo con un rendimiento del 80 a 85%.

J. Jowitt (15), efectuó la preparación del poliéster del ácido sórbico empleando los mismos reactivos, el cual fué calen-

tado con sosa acuosa resultando el sorbato, que fue filtrado y acidulado dando 53% de ácido sórbico.

N.L. Polinskaya (35), desarrolló procesos industriales para la producción de ácido sórbico, entre los diferentes catalizadores que empleó, el más adecuado fue el butirato de zinc ya que se obtuvo un mejor rendimiento, y este fue del 60%.

Hans Fernholz (20), (21), sintetizó ácido sórbico empleando los mismos reactivos (ceteno y crotonaldehído) en presencia de tolueno e isovalerato de zinc, el exceso de crotonaldehído y ceteno fue aislado por medio del vacío, el residuo fue hidrolizado y deshidratado dando ácido sórbico crudo. El mismo autor modificó este método, variando la temperatura en la hidrólisis del poliéster y el producto obtenido fue purificado por destilación simultánea con aceite mineral dando un rendimiento del 67 a 69%.

Sieds Kopal (16), trató ceteno con crotonaldehído y el producto esterificado produjo alquil-ésteres del ácido sórbico usando isovalerato de zinc como catalizador, estos ésteres fueron convertidos a ácido sórbico puro por saponificación y acidulados dando un rendimiento del 98%.

Nakamura Hiroshi (19), sintetizó ácido sórbico por los méto-

dos anteriores dando un 84% de rendimiento, después de haber sido purificado por recristalización.

Hans Fernholz (22), realizó nuevamente la preparación del ácido sórbico por pirólisis de un poliéster, el cual ha sido mezclado con un disolvente y sosa, bajo atmósfera de nitrógeno el producto así formado fué destilado a presión reducida dando el ácido sórbico. Para la pirólisis del poliéster se empleó un autoclave inundada con nitrógeno (21), en medio alcalino, así la mezcla fué calentada, enfriada y ajustada a un pH de 1 dando 83.6% de ácido sórbico (23).

La Wacker-Chemie (24), preparó el ácido sórbico libre de polímeros y fué a través de la ruta ceteno crotonaldehído en presencia de tetralquititanatos, el producto obtenido de esta reacción fué sometido a una saponificación alcalina y una deshidratación en medio ácido por descomposición térmica dando un 96.3% de ácido sórbico, usándose como catalizadores el Isobutarato de titanio y el isopropanato de titanio.

Gerhard Kuenstle (26), sintetizó ácido sórbico en presencia de tetralquititanatos al 1% más un catalizador ácido y una subsecuente hidrólisis ácida del poliéster formado, dando un 90.6% de ácido sórbico, con respecto al ceteno.

La Wacker-Chemie (25), nuevamente preparó ácido sórbico con un mayor rendimiento por tratamiento de ceteno y crotonaldehído en exceso en presencia de  $Ti (BuO)_4$  y 2,6-diterbutil-p-cresol, la saponificación del poliéster se realizó con HCl.

Hans Fernholz (22), volvió a sintetizar ácido sórbico con una pureza del 99.9% y con un 98% de rendimiento, por descomposición térmica de un poliéster usando una resina de intercambio protónico, por medio de la cual se unen los componentes de la mezcla, la capacidad de adhesión de la resina fué mantenida por 1 000 hr., en adición de ácido clorhídrico al 6% ó ácido sulfúrico al 5%.

P. Baumgarte (36), realizó la síntesis del ácido sórbico, por oxidación del 2,4-Hexadienal con nitrato de plata y un álcali.

A.E. Montagna (27), encontró que los aldehídos orgánicos son oxidados simultáneamente por adición de una base fuerte y plata al 1%, para dar ácidos carboxílicos.

V.S. Markevich (37), sintetizó, 2,5-heptadien-2-ona la cual oxidó a ácido sórbico. La 2,5-heptadien-2-ona fué obtenida a partir de crotonaldehído y acetona, cuando fué utilizada una resina, el rendimiento del ácido sórbico se elevó hasta un

86.8%.

J.F. Arens (38), sintetizó ácido sórbico a partir de la reacción de Reformatsky con  $\alpha$ -bromotioloacetato de metilo, el cual fué preparado a partir de ME-S-H y  $\text{Br-CH}_2\text{-CO-Br}$ , en presencia de tricloruro de aluminio a  $-20^\circ\text{C}$ .

Ivette Maroni (39), realizó un nuevo método de síntesis de ácido sórbico, empleando el reactivo de Grignard. Así lentamente adicionó una mol de éter etílico a una mol de  $\text{Ac-O-CMe}_3$  dentro de una mol de  $\text{ISO-Pr-MgCl}$ , dando 0.5 mol de crotonaldehído en éter etílico, la hidrólisis y deshidratación del compuesto formado por ebullición con HCl y dioxano dió 100% de ácido sórbico.

J. Klein (40), hizo reaccionar el dietil acetal correspondiente con ácido malónico en presencia de piridina y piperidina, la mezcla fué calentada y después de enfriada fué adicionada en hielo con HCl concentrado dando un rendimiento del 20% de ácido sórbico.

La Celanese Co. de America (28), también produjo ácido sórbico a partir de ácido 3,5-dimetoxi-hexadienoico, el cual se reflujo con sosa y metanol, el metanol fué destilado y la solución se enfrió y el sorbato de sodio fué disuelto en agua y a-

cidulado a un pH de 3.1 dando un alto rendimiento de ácido sórbico.

Carl Bordenca (29), preparó ácido sórbico por hidrólisis de 1,1,1,5-tetracloro-3-hexano, para obtener la sal del sorbato de sodio, la cual después de acidularse se obtuvo el ácido sórbico.

Yoshiaki Tsujino (30), a diferencia de todos los anteriores productores de ácido sórbico, él emplea como materia prima a la *V*-vinil-*V*-butirolactona, preparada con 1,3-butadieno y acetato de manganeso, la cual se le adicionan ácidos minerales, sulfónicos o carboxílicos halogenados o una resina de intercambio catiónico para la formación del ácido sórbico.



Claramente puede observarse de el desarrollo anterior que la ruta tradicional para la formación del ácido sórbico es la de ceteno - crotonaldehído vía  $\beta$ -lactona o poliéster dependiendo de las condiciones de reacción y catalizador empleado.

La mayoría de las investigaciones se enfocan hacia el catalizador de la reacción o las condiciones de operación (generalmente bajas temperaturas y el empleo de compuestos de zinc y cadmio como catalizadores).

Se presentan esfuerzos aislados en el intento de utilización de otras materias primas como la  $\gamma$ -vinil -  $\gamma$ -butirolactona entre otras, la cual es un producto de la reacción de butadieno y acetato de manganeso, aunque la ruta de síntesis más ventajosa en la actualidad sigue siendo la de ceteno-crotonaldehído debido principalmente a que se tiene ya establecido todo el "conocimiento", en tanto que para otras rutas aun se encuentran en fase de investigación.

Es de gran importancia el conocimiento de la actividad de patentamiento como un factor indicativo de los periodos de mayor actividad, de donde se puede obtener características como las rutas de reacción predominantes y los licenciadores potenciales.

En las siguientes gráficas se muestran dos desarrollos para indicar las características antes mencionadas. En primer lugar se presenta una gráfica de intensidad de patentamiento de las alternativas de producción de ácido sórbico.

En esta se puede observar dos periodos de patentamiento intenso, el primero que arranca a principios de los 60's, se mantiene a lo largo de la década y hacia el final decae un poco, el segundo en la década de los 70's, que aunque presenta algunas discontinuidades se mantiene hasta poco más de la mitad de la década, cortándose después bruscamente. Al principio de los 80's se reinicia la actividad aunque más lentamente.

Este decaimiento se debe principalmente a la ausencia de nuevas rutas alternativas para la producción, quedando enmarcadas las rutas más comerciales en los periodos de máxima velocidad de patentamiento.

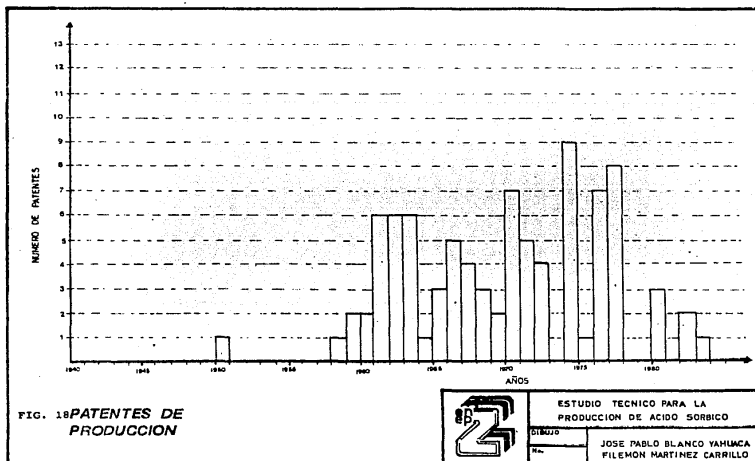


FIG. 18 PATENTES DE PRODUCCION

	ESTUDIO TÉCNICO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO SORBICO	
	DISEÑADO POR	JOSE PABLO BLANCO YANUMCA FILEMON MARTINEZ CARRILLO

El segundo desarrollo es el encaminado a establecer cuales - son las empresas líderes de patentamiento, y por tanto, los licenciadores potenciales. Los datos obtenidos se muestran - en la gráfica que se presenta a continuación.

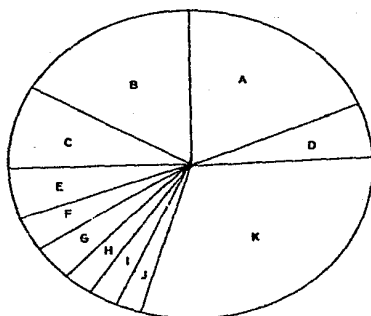
De ellas se puede observar claramente a las empresas que enca- bezan los trabajos de investigación encaminados a definir la ruta de reacción más rentable para la producción de ácido só- rico.

Un aspecto importante obtenido del desarrollo para la consti- tución de esta gráfica es el que el patentamiento está deter- minado por tres períodos definidos en los cuales la mayor can- tidad de patentes son emitidas por una empresa.

Del mismo desarrollo se observó también que la ruta predomi- nante fué la de ceteno-crotonaldehído a la cual se enfocaron Hoechst y Union Carbide preferentemente. Nippon también - presenta una tendencia marcada por esta ruta aunque al final realiza trabajos de investigación de otras alternativas (buta- dicno-aceta mangánico), con resultados interesantes y dignos de consideración.

De estos datos se puede concluir que:

FIG. 19 EMPRESAS LIDERES EN PATENTAMIENTO EN PATENTES DE PRODUCCION



EMPRESA	%
A NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL IND.	17.71
B FARBERKE HOECHST	15.63
C DAICELL	9.38
D UNION CARBIDE	6.25
E WACKER CHEMIE	6.25
F CHISSO CORR	3.13
G MONSANTO	3.13
H URRS	2.08
I CELANESE	2.08
J MONTECATINI	2.08
K OTROS*	32.29

\* CONSTITUIDO POR EMPRESAS SIN CONTINUIDAD EN EL PATENTAMIENTO



ESTUDIO TECNICO PARA LA  
PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DIBUJO:

No.

JOSE PABLO BLANCO YAHUACA  
FILEMON MARTINEZ CARRILLO

- La ruta tradicional para la obtención del ácido sórbico es la de ceteno-crotonaldehído, para la cual el grueso de las investigaciones están encaminadas al establecimiento de las condiciones de operación y al tipo de catalizador. Dentro de los tipos de catalizador empleado se pueden distinguir dos etapas, la primera, donde el tipo de catalizador son: la piridina, ácido malónico y trifluoruro de boro y la segunda en la que se emplean compuestos de metales de transición como zinc, cadmio y titanio.
- Los licenciadores potenciales son: Hoechst A. G., Nippon Synthetic Chemical Industries y Union Carbide.

## PATENTES DE PRODUCCION

Del análisis de patentadores efectuado con anterioridad se observa que existe un predominio de determinadas empresas en períodos específicos. Como se puede observar las empresas líderes en cuanto a trabajo de investigación de rutas y condiciones para la producción del ácido sórbico son:

UNION CARBIDE

FARWERKE HOECHST A.-G.

NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL IND.

Los trabajos de patentamiento de cada una de estas empresas - está delimitado en un espacio de tiempo bien específico; desde principios de los 40's hasta los 60's la empresa con el mayor índice al respecto es UNION CARBIDE; enseguida, de mediados de los sesentas a fines de los setentas es HOECHST - A.G. quien mantiene una constancia en la emisión de patentes de producción y de finales de los sesentas a la actualidad es NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL IND. quien ha continuado con los trabajos de investigación con trabajos aislados de las otras.

A partir de tal situación se seleccionaron tres patentes, una por empresa, para analizar las ventajas y desventajas propias de cada una con el objeto de establecer cual de ellas es la -

mejor basada en aspectos técnicos inherentes al proceso.

A continuación se presenta un desglose de cada una de ellas.

#### TIPO DE PROCESO

El tipo de proceso en cuestión fué desarrollado por la corporación Union Carbide & Carbon Chemical Co. El proceso describe la producción de ácidos carboxílicos insaturados, especialmente lo concerniente a su producción mediante un proceso que involucra la reacción entre ceteno y crotonaldehído en presencia de un catalizador de condensación fuertemente acidificante para la producción de ácido sórbico a partir de la depolimerización de la lactona obtenida de la reacción mencionada.

Fué hacia 1940 cuando a partir de los trabajos de Dogering (48) y Kung (48), se incrementó el interés de la utilización del ceteno para su utilización en la síntesis de compuestos orgánicos. En la actualidad el ceteno se utiliza en la producción de  $\beta$ -lactonas, enolacetatos y principalmente para la producción de anhídrido acético.

La reacción entre ceteno y grupos carboxil (comprendidos los aldehídos), pueden reaccionar para formar enolacetatos o  $\beta$ -lactonas y productos derivados de ellos dependiendo del ca-



talizador empleado y de las condiciones de reacción. El ceteno y los grupos carbonil reaccionan para formar  $\beta$ -lactonas y productos subsecuentes en presencia de catalizadores de condensación adecuados, entre los que se utilizan para tales propósitos podemos encontrar a:

Trifluoruro de boro  
Acido bórico  
Triacetil borato  
Cloruro de mercurio  
Cloruro de zinc  
Tiocianato de zinc  
Perclorato de magnesio  
Cloruro férrico  
Acido sulfúrico

Si lo que se desea es favorecer la reacción para la producción de  $\beta$ -lactonas o productos de decarboxilación, la reacción se debe efectuar a temperaturas bajas comprendidas entre 0 y 10°C, para minimizar la polimerización lineal.

La reacción entre ceteno se debe conducir en presencia de una pequeña cantidad de catalizador, usualmente en el rango de 0.1 al 1.00% en base al peso total de los reactivos. En la reacción el ceteno puede hacerse pasar por un exceso de croto

naldehído separando el exceso de los productos de reacción por destilación. Sin embargo, este procedimiento es usualmente indeseable porque los aldehídos insaturados son generalmente bastante sensitivos al catalizador empleado, y en particular el trifluoruro de boro, al cual se prefiere como catalizador de la reacción. Como resultado de este efecto una porción del aldehído sufre condensación del tipo aldol, disminuyendo de ese modo en forma considerable la eficiencia de la reacción.

Para evitar que el aldehído se pierda por condensación y resinificación se prefiere introducir en forma simultánea y en proporciones equimoleculares un solvente que soporte al catalizador. Entre los solventes que se han encontrado satisfactorios, para este proceso son;

#### Eteres

Hidrocarburos no alifáticos

Hidrocarburos clorados

Hidrocarburos aromáticos

Los catalizadores preferidos para la reacción de formación de la  $\beta$ -lactona son el ácido bórico, triacetal borato, tiocianato de zinc y cloruro de zinc, obteniéndose rendimientos aceptables. Este rendimiento se puede incrementar utilizando un catalizador de condensación "fuerte" como son el trifloruro de boro, complejos de ácido acético y fluoroboratos de zinc,

hierro y estaño.

La  $\beta$ -lactona producida en la reacción entre el ceteno y el crotonaldehído de la forma y bajo las condiciones anteriormente descritas es fácilmente convertible a ácido sórbico por tratamiento con un ácido mineral fuerte en suspensión con agua o bien en solución con un solvente soluble en agua o por calentamiento después de remover el solvente de la mezcla de reacción inicial.

El procedimiento empleado para separar los productos de reacción de la mezcla varía de acuerdo a la naturaleza del ácido carboxílico producido. Con ácidos relativamente volátiles, la separación puede ser satisfactoria mediante destilación, normalmente bajo presión subatmosférica.

Cuando el solvente ya ha sido removido de la mezcla de reacción y el residuo calentado a temperaturas alrededor de 100°, ocurren pérdidas del material producido, debido a la resinificación. Estas pérdidas pueden ser reducidas casi en su totalidad mediante esterificación del producto intermedio de reacción con algún alcohol, como:

Metílico

Etilico

Isopropílico

Butílico

Implicando la separación subsecuente del ácido de la mezcla de reacción en la forma de su metil, etil u otro ester mediante destilación.

Este tipo de tratamiento se efectúa para procesos de tipo continuo, aunque presente la inconveniencia de que el equipo y los servicios utilizados lo hacen económicamente inadecuado.

La conversión de la  $\beta$ -lactona a ácido sórbico se efectúa de mejor manera mediante la adición de un ácido mineral fuerte como el sulfúrico o el clorhídrico suspendidos ambos en agua o disueltos en un solvente soluble en agua como puede ser;

Dioxano

Acido acético glacial

La  $\beta$ -lactona es convertida de una manera más económica a ácido sórbico mediante tratamiento con ácido sulfúrico al 30%, removiendo a continuación el solvente donde se llevó a cabo la reacción. Este proceso es efectuado preferentemente mediante operación intermitente. Los rendimientos obtenidos cuando se efectúa este procedimiento se encuentran entre un 70 y 80%. Una característica de importancia relevante para alcanzar los rendimientos mencionados es que después de eliminar el solvente y el residuo, se debe calentar y agitar a una temperatura entre 40° y 60°C para obtener una descomposición total de la lactona a ácido.

Cuando se desarrolla el procedimiento anterior se distinguen

tres etapas principales.

#### ETAPAS DEL PROCESO

El proceso consta de las siguientes etapas;

- A REACCION
- B TRATAMIENTO ACIDO
- C PURIFICACION

Una representación en diagramas de bloques se muestra en la figura N°. 20

#### A REACCION

En esta etapa el rendimiento en la producción del ácido sórbico se puede ver afectada por el tipo de catalizador, tiempo de residencia, así como de las condiciones de operación. En esta etapa se manejan tiempos de operación en la residencia del reactor entre 15 y 30 minutos; como el catalizador el trifluoruro de boro soportado en etileter a una temperatura entre 0° y 10°C. La reacción efectuada en esta etapa es la de formación de la lactona que se puede esquematizar como sigue;

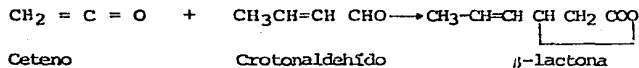
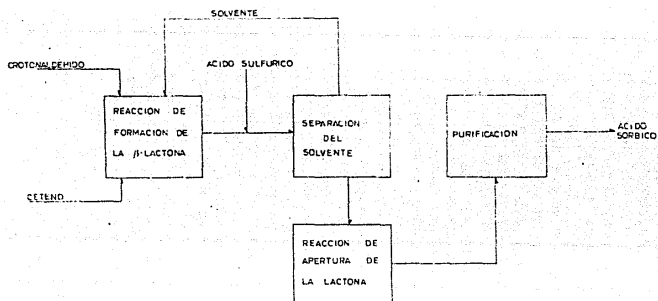


FIG. 20 DIAGRAMA DE BLOQUES PROCESO UNION CARBIDE

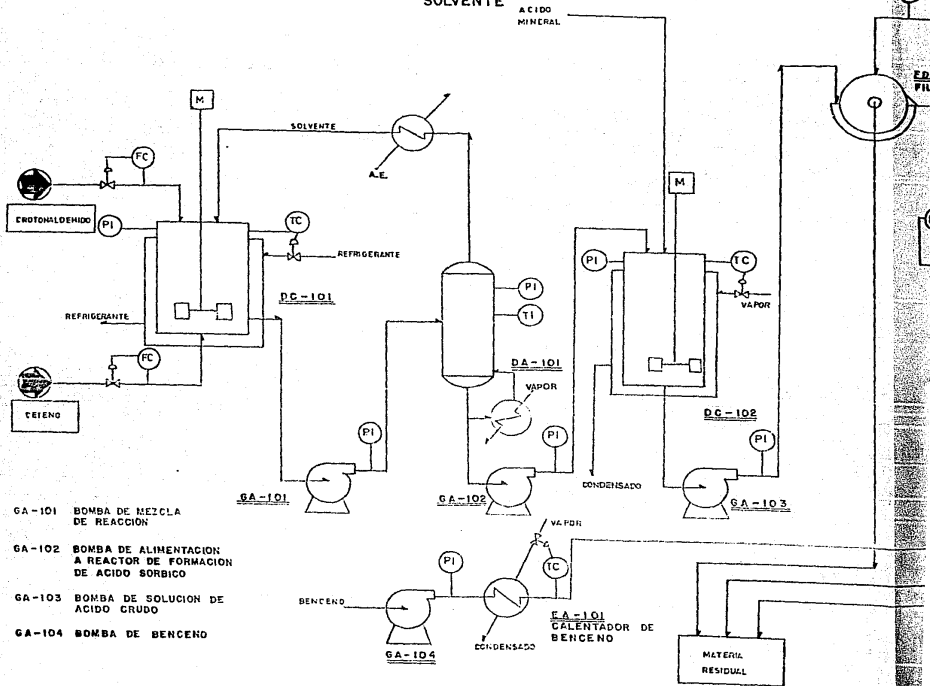


143

DC-101  
REACTOR DE FORMACION  
DE B-LACTONA

DA-101  
TORRE DE  
SEPARACION DEL  
SOLVENTE

DC-102  
REACTOR DE FORMACION  
DE ACIDO SORBICO



GA-101 BOMBA DE MEZCLA  
DE REACCION

GA-102 BOMBA DE ALIMENTACION  
A REACTOR DE FORMACION  
DE ACIDO SORBICO

GA-103 BOMBA DE SOLUCION DE  
ACIDO CRUDO

GA-104 BOMBA DE BENCENO

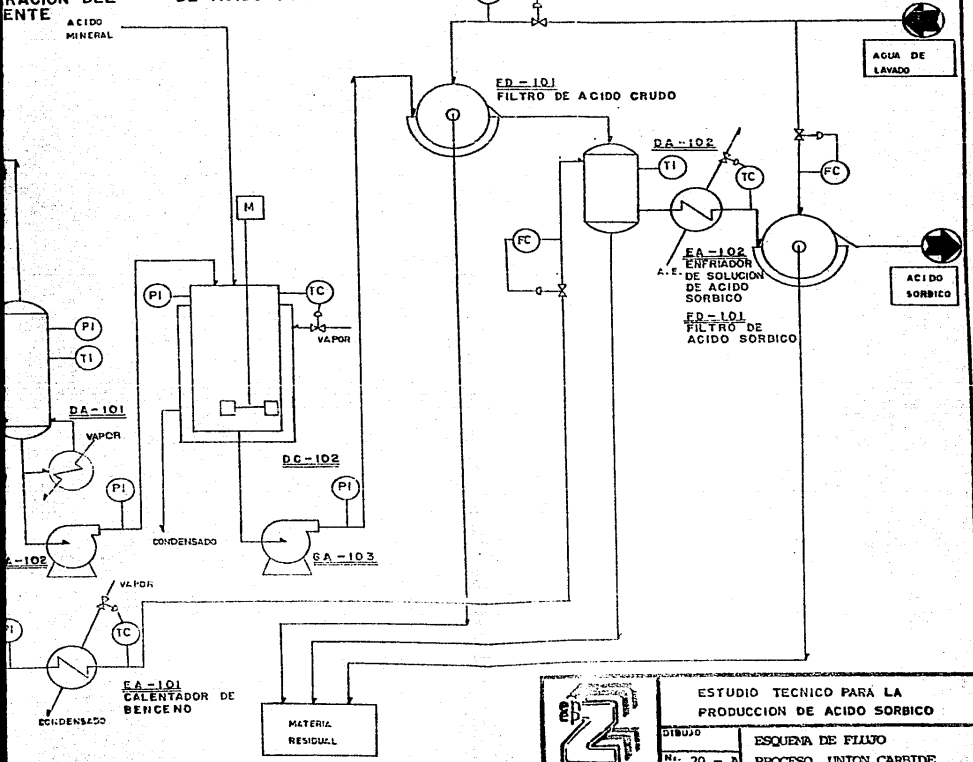
EA-101  
CALENTADOR DE  
BENCENO

MATERIAL  
RESIDUAL

101  
E DE  
RACION DEL  
ENTE

DC-102  
REACTOR DE FORMACION  
DE ACIDO SORBICO

DA-102  
TANQUE DE DISOLUCION  
DE ACIDO SORBICO



ESTUDIO TECNICO PARA LA  
PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

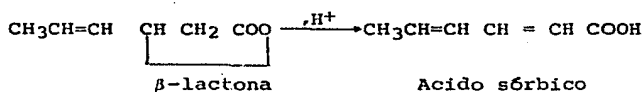
DIBUJO  
N.º 20 - A  
ESQUEMA DE FLUJO  
PROCESO UNICARBIDE



## B TRATAMIENTO ACIDO

La concentración más adecuada para el ácido es de 35% en peso en agua. El calentamiento con agitación en un rango entre 40° y 60°C, con un tiempo de agitación de tres horas. Aquí una disminución en el tiempo y temperaturas afecta directamente la conversión.

La reacción de esta etapa es la siguiente;



## C PURIFICACION

La recristalización constituye la etapa de purificación del ácido sórbico crudo para proporcionarlo a altas purezas. Para llevar a cabo tal etapa se utilizan principalmente hidrocarburos aromáticos y especialmente benceno.

### ESPECIFICACIONES DE PRODUCTO

El ácido sórbico obtenido contiene un alto grado de pureza de 99.2%, con un punto de fusión de 133° a 135°C, que cumple con el grado requerido para aditivo de alimento.

El rendimiento bajo las condiciones ya mencionadas es alto y puede incrementarse si se aumenta el tiempo de agitación con calentamiento para la transformación de la  $\beta$ -lactona a ácido.

#### ESPECIFICACIONES DE MATERIAS PRIMAS Y CATALIZADORES.

##### A MATERIAS PRIMAS

Las materias primas utilizadas en este proceso son básicamente dos, el ceteno, el cual puede obtenerse de la pirólisis del ácido acético y el crotonaldehído obtenido por condensación aldólica.

Para mayor información consultar en el Anexo No. , lo referente a ceteno y crotonaldehído.

##### B CATALIZADORES

Los catalizadores que se emplean son también productos químicos de fácil adquisición en el mercado. La mayoría de ellos son inorgánicos básicos.

Por ejemplo, el trifluoruro de boro o el trifluoruro de aluminio soportados en etiléter.

##### RENDIMIENTOS Y EFICIENCIAS

El rendimiento del proceso está determinado por el tipo de ca

talizador empleado en la reacción de formación de la lactona, obteniéndose con el trifluoruro de boro la mayor eficiencia de la reacción.

Otro parámetro que influye en el rendimiento lo constituye - las condiciones bajo las cuales se efectuará la apertura del anillo de la lactona, a que tiempo y a que temperatura.

Ejemplos que presentan la Union Carbide en la presente patente son:

#### PROCESO 1

En la reacción entre ceteno y el crotonaldehído se empleó como catalizador el trifluoruro de boro soportado con etileter. La lactona fué tratada con ácido sulfúrico al 35% en peso, ca lentándose durante cierto tiempo, el rendimiento fué del 73%.

#### PROCESO 2

El ceteno y el crotonaldehído se hicieron reaccionar utilizan do como catalizador el trifluoruro de aluminio en etileter a baja temperatura, posteriormente se efectuó el tratamiento ácido con calentamiento, el rendimiento fué del 40%.

#### CONDICIONES DE OPERACION

Como en los casos anteriores el proveer condiciones de opera

ción específicas para este proceso son prematuras, el por que de esto, es que hasta este punto todavía no se tiene un primer contacto con el proveedor de tecnología para que nos presente puntos óptimos de operación.

#### REQUERIMIENTOS DE SERVICIOS Y MANTENIMIENTO.

Dada la naturaleza del proceso, éste requerirá de mantenimiento preventivo y correctivo, debido a las características corrosivas que presentan las efluentes del tratamiento ácido.

En cuanto a los servicios auxiliares, para tener una visión clara de la cantidad necesaria, se debe de especificar la capacidad con la que funcionará la planta. De manera cuantitativa se puede establecer la necesidad de los siguientes servicios:

##### A. CALENTAMIENTO

- En la apertura de el anillo de la lactona para la formación del ácido, y en la separación del solvente.

##### B. ENFRIAMIENTO

- Para mantener la temperatura de reacción del ceteno y el crotonaldehído.

## EQUIPOS CLAVE

Como equipos clave para el proceso en cuestión, se pueden mencionar en primer lugar al reactor donde se efectuará la reacción de formación de la lactona, este equipo será determinante en la conversión de ceteno y crotonaldehído a producto.

En complemento con el equipo anterior, se tendrá un segundo reactor donde se efectuará la apertura de la lactona por acción del ácido y de la temperatura, aquí también las condiciones de reacción determinarán el rendimiento del proceso.

Como equipo clave se incluye a el cristalizador, ya que aún y cuando este no influye en el rendimiento de la reacción, lo hará de forma directa en la pureza que el producto pueda alcanzar.

## TIPO DE PROCESO

El siguiente proceso desarrollado bajo la firma Nippon Gohsei Kagaku Kogyo Kobushiki Kaisha, la cual empieza el desarrollo de producción de ácido sórbico a nivel laboratorio desde 1962 ( ), y de sus trabajos de planta piloto pasa a la producción industrial en 1970 ( ).

Desde un principio Nippon explora la ruta ceteno-crotonaldehído, y prueba además otra ruta empleando lactonas, siendo estas últimas las materias primas empleadas actualmente ( ).

El proceso consiste en la apertura del anillo de la  $\epsilon$ -vinil- $\epsilon$ -butirolactona, la cual es preparada a partir de 1,3-butadieno y acetato mangánico. La apertura del anillo puede ser llevada a cabo mediante una oxidación.

Este proceso puede llevar a un ahorro económico dado que el proceso incluye la preparación de la lactona.

Otra de las posibles ventajas, es que la apertura del anillo no conlleva a la producción de sub-productos de reacción, además que la disposición de los materiales residuales son reducidos.

El proceso tiene la ventaja de que de acuerdo a el tipo de ca talizador empleado en la obtención del producto, se pueden efectuar condiciones de operación continuas o intermitentes.

Lo anterior puede presentar nuevas ventajas como son:

- La purificación del producto puede ser por destilación en una etapa.
- El manejo de la *N*-vinil-*N*-butirolactona, como una sola corriente de alimentación de materias primas. Además que no es necesario un pretratamiento a ésta.

El mecanismo de reacción del proceso se efectúa de acuerdo a el tipo de catalizador empleado, este puede ser por:

- Condensación aldólica.
- Deshidrohalogenación de ácidos  $\alpha$ -halogenados.
- Condensación de Perkin.

La primera para preparar aldehído y cetonas no saturadas y la segunda para sintetizar el ácido no saturado, no olvidando que nuestro producto pertenece a este tipo de ácidos, dado que su éster no sufre la adición electrofílica de ácidos y halógenos en el doble enlace carbono-carbono, además éste se encuentra separado por un solo enlace sencillo carbono-carbono, es de-

Las dichas uniones se encuentran conjugadas.

Por las características de la lactona empleada como materia prima y como en el párrafo anterior mencionamos que el tipo de síntesis del producto es función directa del mecanismo de reacción, por lo tanto este proceso presenta varios catalizadores, tales como;

a) Acidos minerales:

Hidroclicrico

Clorhídrico

Sulfúrico

Fosfórico

b) Acidos sulfónico - alifáticos:

Metanosulfónico

Etanosulfónico

Propanosulfónico

Butanosulfónico

c) Acidos sulfónico - aromáticos:

p-Toluensulfónico

Bencensulfónico

p-Xileno-2-sulfónico



d) Acidos carboxílicos halogenados:

Dicloroacético

Tricloroacético

Trifluoroacético

Los cuales se pueden adicionar al proceso a un solo tiempo continuamente o a intervalos, esto sería apropiado, pues en un solo equipo se realizaría la ruptura del anillo de la lactona.

Además el proceso presenta a resinas de intercambio catiónico, en el caso de manejar un recipiente con lecho fijo, se dan una serie de catalizadores, tales como;

Amberlyst 15

Amberlyst XN 1004

Amberlita IR-120B

Amberlita IR 124

Amberlita IRC 84

Duolita C20

Duolita C10

Duolita CC3

Dowex 50WXB

Dowex MCS-1

Dowex CCR-2

## ETAPAS DEL PROCESO

El proceso consta de tres etapas principales:

- A REACCION
- B DESTILACION
- C CRISTALIZACION

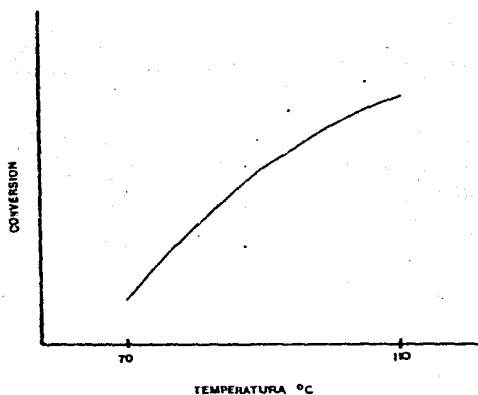
Una representación en diagramas de bloque se muestra en la Figura No.

### A REACCION

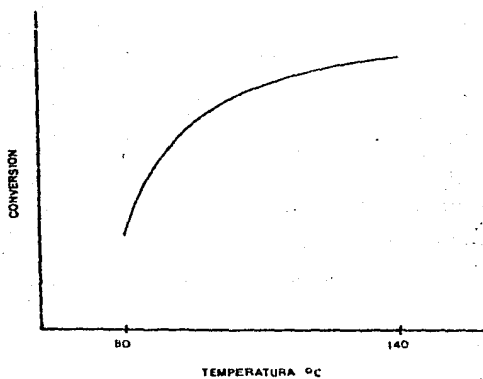
En esta primera etapa, tenemos la formación del producto, la cual se establece así:

- El catalizador son ácidos (líquidos o sólidos), se emplea un Reactor de Tanque Agitado Continuo (RTAC).
- El catalizador es una resina de intercambio catiónico, se emplea un Reactor Tubular de Flujo Continuo (RTFC) o un Reactor de Lecho Fijo Continuo.

Dado que la velocidad de reacción se incrementa al aumentar la temperatura, pero tiene una conversión máxima en una temperatura y tiempo de residencia determinado, así como en reactor empleado, como se puede apreciar en las gráficas 1 y 2

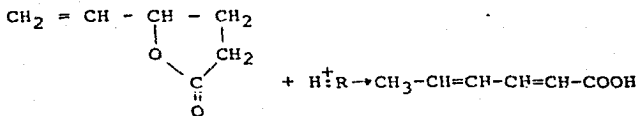


Gráfica 1 Conversión en RTAC de ácido sórbico



Gráfica 2 Conversión en RTFC de ácido sórbico

Para un RTAC el mecanismo de reacción es el siguiente:



l'-vinil-l'butirolactona

Acido sórbico

Supone que la cantidad de ácido a emplear es del orden de 2 a 10 moles de lactona.

Para un RTFC el mecanismo de reacción es similar al anterior, pero dado que la resina está en el reactor, la única restricción es el tiempo de residencia óptimo, para lograr una mayor conversión.

Dentro de esta misma etapa, está la adición de un solvente que no tenga efecto en la formación del producto, pero que éste se vaya disolviendo, para evitar la formación de cristales que ocasionen atascamiento del equipo. Entre los solventes - se puede emplear los siguientes:

a) Acidos carboxílicos

Acético

Acético glacial

Propiónico

Butírico

b) Esteres

Etil acetato

Etil propionato

Metil butirato

Diethyl glutarato

Etil acetoacetato

c) Eteres

Difenil eter

Etilenglicol dietil eter

Dioxano

d) Hidrocarburos

Destilados de petróleo (Isoper-G)

Isoctano

Dodeceno

Tetradecano

Diclorododecano

1,5-dibromopentano

e) Cetonas

Metil etil cetona

Acetofenona

Ciclohexanona

f) Alcoholes

2-etilhexanol

n-Decanol

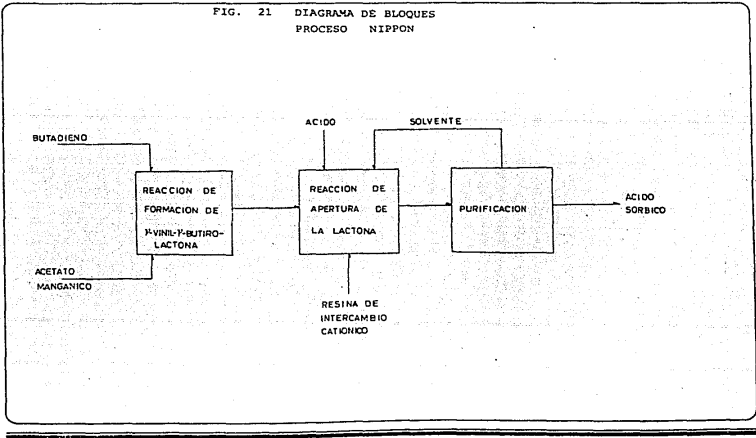
Los anteriores solventes se emplean según el catalizador usado teniendo cuidado de que el seleccionado no disuelva sustancialmente a la resina.

#### D DESTILACION

En este proceso se emplea una extracción por arrastre, porque el producto es relativamente poco volátil, además es sensible a la temperatura necesaria para su separación por destilación, con esto aseguramos la recuperación del solvente así como la del producto, esta es la primera etapa de purificación.

En los dibujos No. 21 y 21 A, se presenta un DFP, tanto para un RTAC como para un RTFC.

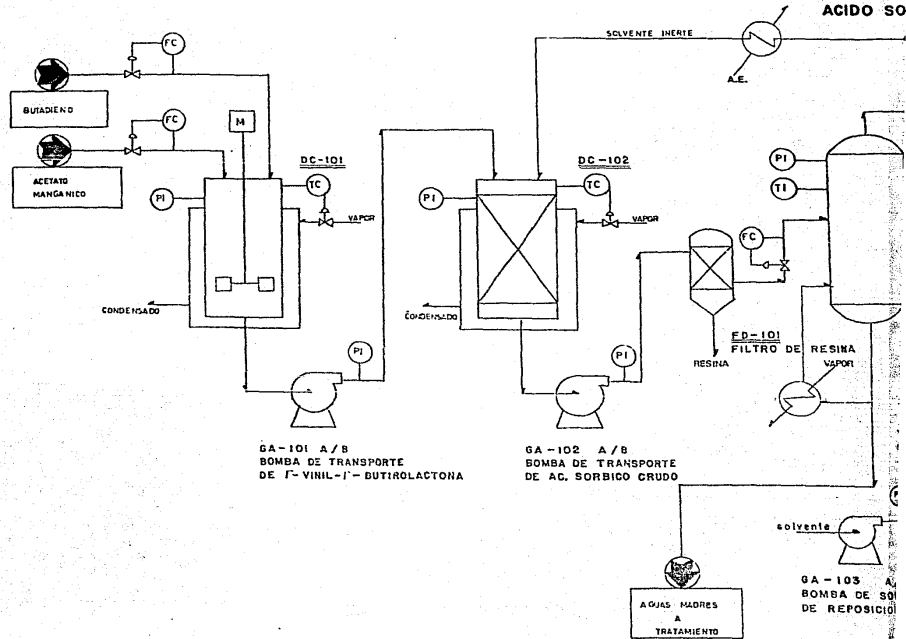
FIG. 21 DIAGRAMA DE BLOQUES  
PROCESO NIPPON



DC-101  
REACTOR DE FORMACION  
DE LA LACTONA

DC-102  
REACTOR DE FORMACION  
DEL ACIDO SORBICO

DA-101  
TORRE D  
DESTILAC  
ACIDO SO

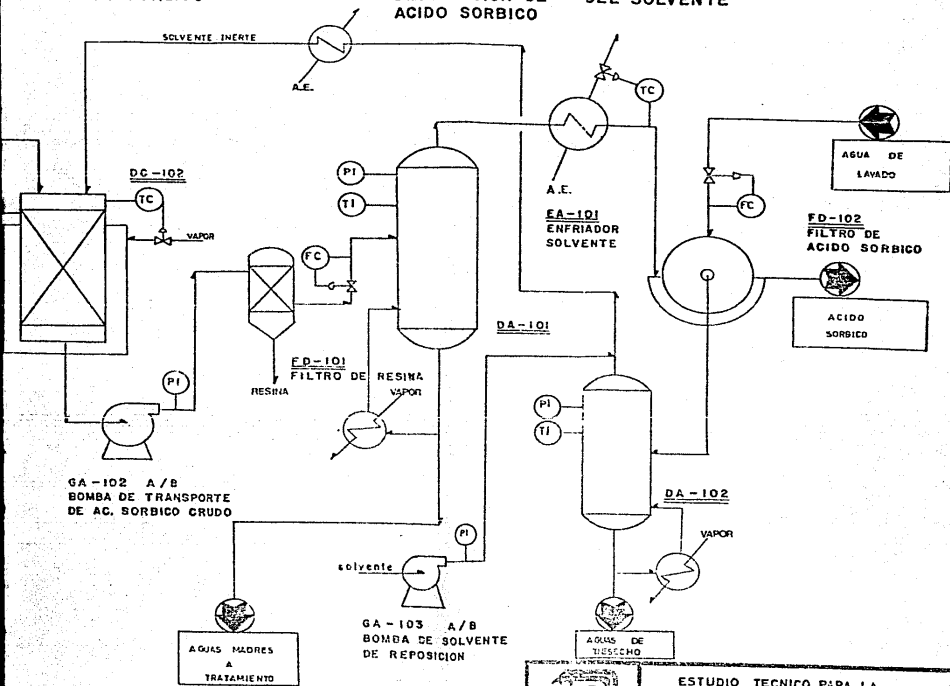




DC-102  
REACTOR DE FORMACION  
DEL ACIDO SORBICO

DA-101  
TORRE DE  
DESTILACION DE  
ACIDO SORBICO

DA-102  
TORRE DE SEPARACION  
DEL SOLVENTE



ESTUDIO TECNICO PARA LA  
PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

DIBUJO  
No. 21 - A ESQUEMA DE FLUJO  
PROCESO NIPPON

## C CRISTALIZACION

Esta es la segunda etapa y última del proceso es necesario elegir el solvente y/o inhibidor de cristalización, en el proceso desarrollado por Nippon sugiere el empleo de ISOPER-G - (destilados de petróleo de 9 a 11 átomos de carbono), que para cristales que requieren alta pureza, siempre es eficaz y además con un mayor rendimiento.

## ESPECIFICACIONES DE PRODUCTO

La pureza que se obtiene en el proceso es del orden de un 98 a 99%, siendo el rendimiento función de:

- El catalizador
- El disolvente para la destilación
- El disolvente para la cristalización

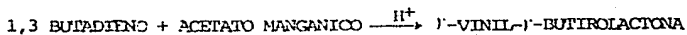
Se puede establecer que de acuerdo al catalizador empleado existirá o no, un alto rendimiento, pero no olvidando que el tiempo de residencia es factor clave en la obtención de producto con alto grado de pureza.

En el mercado el ácido sórbico, se vende con un 99% de pureza en cristales completamente blancos y estables, para esto el producto deberá tener un punto de fusión de 133 a 134°C.

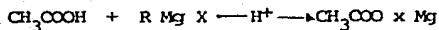
## ESPECIFICACIONES DE MATERIAS PRIMAS Y CATALIZADORES.

### A MATERIAS PRIMAS

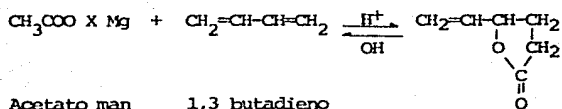
El presente proceso solo involucra el uso de la  $\beta$ -vinil- $\beta$ -butirolactona, la cual, es un líquido blanco, de mediana densidad, su estado físico y químico es estable, solo la presencia de ácidos fuertes y de resinas de intercambio catiónico pueden abrir el anillo para la formación de otros productos. Su costo en el mercado no fué localizado, dado que este tipo de lactona es un producto de los derivados funcionales de el ácido carboxílico correspondiente, en este caso:



Las propiedades de la lactona, provienen de que al ser un éster cíclico con anillo de cuatro miembros, por que un ácido hidroxilado es ácido y alcohol a la vez, la lactona conocida como un éster cíclico, es generada por una esterificación intramolecular, de modo que un  $\alpha$  o  $\beta$  -hidroxi-ácido pierde agua espontáneamente, dado esto;

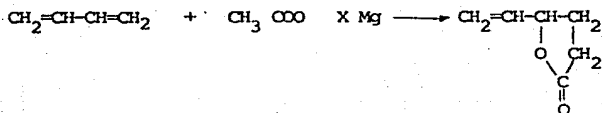


Acetato Mangánico



Acetato man  
gánico.      1,3 butadieno

El mecanismo de reacción;



El halogenuro, sirve para mantener el grupo vinilo ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), y no tener hidrógenos alílicos, que son fáciles de desprender. Quedando la lactona estable, su presentación comercial no fué encontrada, por lo que se supone que el proceso involucra tam  
bién la preparación de dicha lactona.

#### CATALIZADORES

Al hablar de catalizadores, se hará solamente los que son bá-

sicos para la reacción principal. Anteriormente se mencionó que de acuerdo al mecanismo de reacción a desarrollar (Condensados aldólicos, de Perkin, etc.) es la selección del catalizador.

Todos los catalizadores que menciona el proceso son conocidos ampliamente y su empleo y producción es bastante comercial, desde ácidos minerales hasta las resinas.

#### RENDIMIENTOS Y EFICIENCIAS

En el análisis del mercado, se menciona que se considera el tamaño de la planta como la capacidad instalada de producción, expresada en volumen, peso o número de unidades de producto elaborados por un ciclo de operación determinado.

En esta investigación del proceso Nippon, en la patente solicitada, nos presentan datos de rendimiento de producto por cantidad y elección del catalizador empleado, Figura No.

Es obvio hacer notar que se presentan diferentes catalizadores con diferente rendimiento, pero no se presenta el más óptimo (esto es debido a que el proveedor de tecnología protege sus condiciones de proceso), ni los tiempos reales de residencia, así como solo se presenta un rango de temperaturas en las

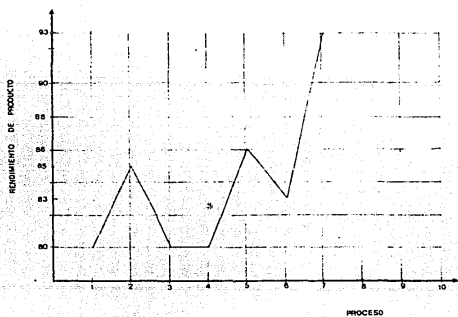


FIG. 22 RENDIMIENTOS DE PROCESOS NIPPON

cuales la velocidad de reacción tiene su máxima eficiencia.

Hablando del equipo, se tendrá que hacer una evaluación de cual equipo a un costo más económico de operación, pueda tener una alta eficiencia de operación, así como la flexibilidad en el manejo de efluentes.

#### CONDICIONES DE OPERACION

Estas son función del procedimiento utilizado, sería prematuro el proporcionar condiciones de operación válidas para este tipo de proceso, ya que la información manejada y obtenida - hasta este punto solo es bosquejada a partir de un proceso se leccionado por su alta producción de ácido sórbico.

#### REQUERIMIENTOS DE SERVICIOS Y MANTENIMIENTO.

Como en el punto anterior, se tendría que determinar la capacidad de la planta para poder definir exactamente los servicios auxiliares y el mantenimiento, tanto preventivo como correctivo, que nuestra instalación requiera.

No obstante el bosquejo del proceso requiere de estos servicios:

#### A CALENTAMIENTO

- Indirecto para la aceleración de la velocidad de reacción.
- Para la destilación.

#### B ENFRIAMIENTO

- La cristalización del producto.

#### MANTENIMIENTO

##### A REGENERACION

- Esto solo será en el caso de emplear lechos empacados con ácidos sólidos y con las resinas de intercambio catiónico, dado que el proceso requiere de la regeneración del catalizador para que se tenga una buena eficiencia y por consecuencia un máximo rendimiento, aunque la regeneración de la resina se alcanza fácilmente adicionando una pequeña cantidad de un ácido mineral fuerte.

#### EQUIPOS CLAVE

El proceso en sí muestra que el reactor es función de la ruta de reacción seleccionada, esta a su vez es función del catalizador a emplear.



No así el caso de las dos primeras etapas de destilación y la cristalización, respectivamente se empleará una torre empacada y un cristizador.

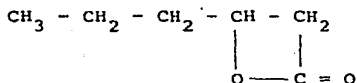
Al filtro no se considera equipo clave, ya que no se considera a la operación de filtración ponderante en el proceso.

## TIPO DE PROCESO

El presente trabajo es una patente de producción de ácido sórbico, desarrollada por Farbwerke Hoechst, en el año de 1973.

Es necesario hacer mención que Hoechst es de los primeros en desarrollar una producción a nivel industrial, para competir en el mercado.

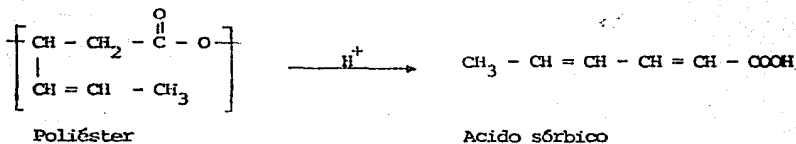
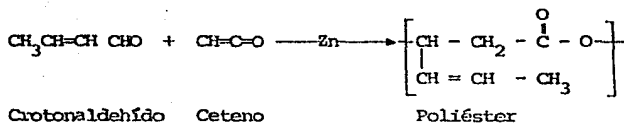
Los primeros métodos de síntesis, involucraban la reacción de ceteno y crotonaldehído en presencia de trifluoruro de boro a baja temperatura, formándose una lactona:



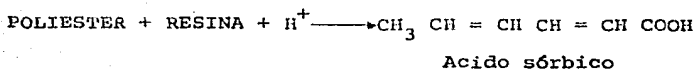
llevando la reacción es un medio ácido, teniendo un alto rendimiento; en la presente patente, la producción del ácido sórbico se efectúa con una modificación a esta ruta. La catálisis comprende a diferentes catalizadores metálicos, derivados de zinc, cadmio, níquel, cobre, manganeso, cobalto, etc., así como de óxidos metálicos, sales carboxílicas de metales de transición bivalentes, en este caso en particular el isovalerato de zinc.

El perfeccionamiento en la presente patente, es el adicionar una resina de intercambio catiónico y prevaleciendo el medio ácido y el catalizador adecuado. El paso importante en este proceso es la separación del poliéster y la purificación del producto.

El proceso consta en la formación de un poliéster y a partir de él, la formación del ácido sórbico siendo el mecanismo de reacción el siguiente:



De aquí el proceso sigue una termólisis en presencia de un di solvente orgánico y de la resina de intercambio catiónico, pa ra que al producir el ácido sórbico crudo, el solvente logre una mayor recuperación de aguas madres, esto es;



La producción del poliéster presenta ventajas como:

- Manejar el proceso en forma continua o intermitente.
- La purificación del producto es en una sola etapa de destilación.

Se incluye en este paso para la conversión ácida del poliéster el empleo de:

Acido acético

Xileno

Para formar el medio ácido se puede emplear:

Acido hidroclicórico

Acido sulfúrico

Acido fosfórico

Acido p-toluensulfónico

Acido bencensulfónico

La adición del ácido no solo es para realizar la obtención del poliéster, sino para evitar la formación de isómeros cis del ácido hexadienóico y productos de reacción intermedios, - que generalmente existen en la producción del ácido sórbico.

El proceso tiene una gran ventaja, esta es que en la separación del poliéster los residuos del medio ácido no han sido contaminados por la formación de productos de resinificación pardos, pudiendo recuperar el ácido empleado.

Una de las desventajas es que el empleo de medios ácidos genera productos corrosivos que afectan a el equipo empleado.

#### ETAPAS DEL PROCESO

El proceso consta de cuatro etapas principales;

A REACCION

B TERMOLISIS

C DESTILACION

D CRISTALIZACION

Una representación en diagrama de bloques se muestra en la Figura No.

A REACCION

En esta primera etapa tenemos la formación del poliéster, esta se puede llevar a cabo en forma continua la adición del ce teno y crotonaldehído, este último se puede recircular el exceso, la reacción se puede llevar a cabo en un Reactor de Tan

que Agitado Continuo, con la adición del medio ácido.

La representación del DFP para este proceso está en el Dibujo No. 22 - A

#### B TERMOLISIS

En esta segunda etapa, las más importantes del proceso, ya que la efluente de la primera reacción, condiciona que exista una buena separación del poliéster, a esta corriente se le agota el medio ácido de la etapa anterior y se adiciona la resina - de intercambio catiónico y el solvente, para la recuperación del ácido sórbico crudo formado.

En esta etapa puede ser llevado a cabo en forma intermitente o continua.

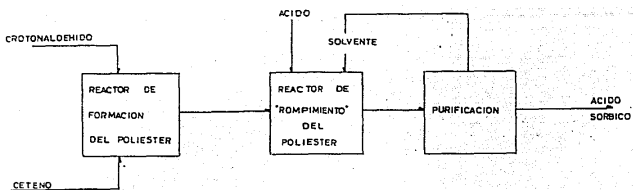
Operación continua.

Se puede adicionar a un RTFC\*, preferentemente usando un solvente inerte con la resina, siendo que se puede emplear;

- Hidrocarburos
- Ácidos carboxílicos
- Eteres
- Hidrocarburos halogenados
- Cetonas

\*) Reactor tubular de flujo continuo.

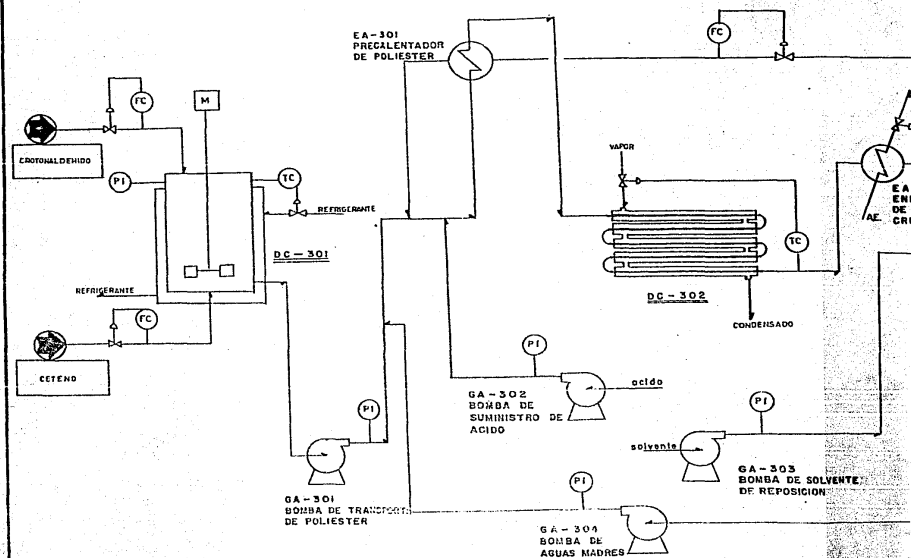
FIG. 22 DIAGRAMA DE BLOQUES PROCESO HOECHST



DC - 301  
REACTOR DE FORMACION  
DE POLIESTER

DC - 302  
REACTOR DE FORMACION  
DE ACIDO SORBICO

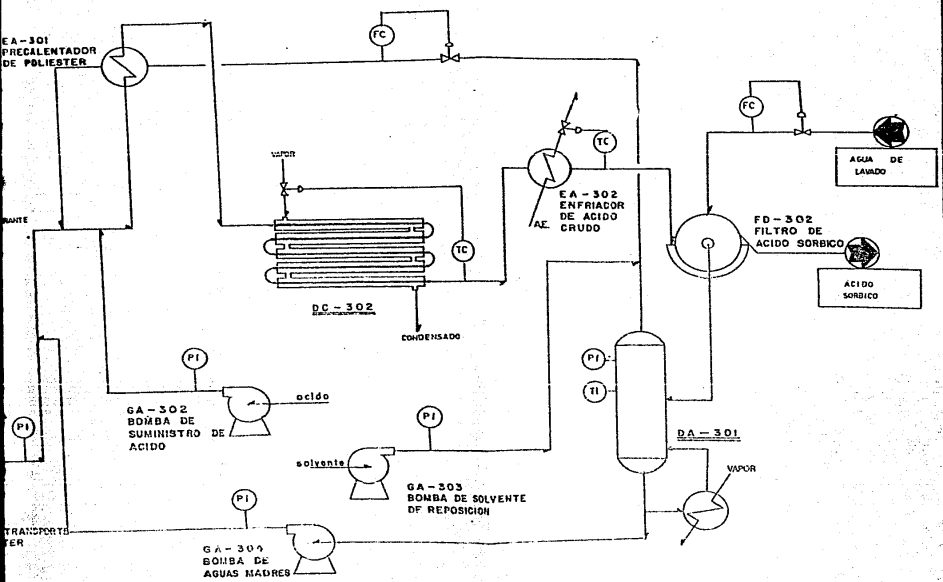
DA - 301  
TORRE DE  
DE SOLV






**DC - 302**  
**REACTOR DE FORMACION**  
**DE ACIDO SORBICO**

**DA - 301**  
**TORRE DE SEPARACION**  
**DE SOLVENTE**



	ESTUDIO TECNICO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO SORBICO	
	DISEÑO	ESQUEMA DE FLUJO
	No. 22 - A	PROCESO HOECHST

### Operación intermitente

Adicionando directamente la resina a la solución del poliéster. Se puede llevar a cabo un RTAI\*\*. Se podría llevar también con solventes orgánicos solubles o miscibles en agua, preferentemente para que el ácido sórbico salga "lavado" con agua, que puede ser separada por una hidrólisis ácida.

### C DESTILACION

Esta se efectúa a presión reducida, esta etapa es la clave para una mejor obtención de los productos, teniendo diferentes tipos de solventes tales como:

- a) Alifáticos
- b) Cicloalifáticos
- c) Hidrocarburos aromáticos

Fracciones de petróleo

Dodeceno

Tetradecano

5-metildodecano

Diciclohexilmetano

Tetrahidronaftaleno

\*\*\*) Reactor de tanque agitado intermitente.

- d) Alifáticos halogenados
  - Dicloro dodecano
  - Triclorobenceno
- e) Nitrocompuestos
  - Nitrobenceno
  - 2-nitrotolueno
- f) Compuestos carbonil
  - Acetofenona
  - 2-acetiltiofeno
- g) Compuestos heterocíclicos
  - Tiofteno
- h) Eteres
  - Resorcinol dimetileter
  - Difenileter
  - Safrol
  - Isosafrol
- i) Esteres
  - Acido succínico dietil ester
  - Acido glutárico dietil ester
  - Acido benzoico etil ester
  - Acido salicílico metil ester

Pero el solvente más recomendado para este proceso es una mezcla de trietilenglicol - dietil eter al 50%.

#### D CRISTALIZACION

Para esta etapa de purificación se puede adicionar para un ma yor rendimiento:

- Acido acético
- Acido propiónico
- Dioxano

#### ESPECIFICACIONES DE PRODUCTO

La pureza del producto en este proceso va del 87.5 al 95%, y se necesita para ponerlo a nivel comercial una segunda recrig talización. Siendo que la mejor etapa de rendimiento es funcción de la buena separación de la efluente del poliester.

Como se menciona, las características son un buen rendimiento y alta pureza, quedando el producto con un punto de fusión de 133-134°C.

#### ESPECIFICACIONES DE MATERIAS PRIMAS Y CATALIZADORES

Como en las otras patentes la ruta de síntesis para el polies ter sigue siendo vía ceteno-crotonaldehído, la disposición y/o preparación de estos compuestos está ampliamente definida en el Anexo No. 1 , solo el empleo de diferentes catalizado-

res y condiciones de operación lo hace que se distinga de los demás procesos.

#### CATALIZADORES

Las resinas de intercambio catiónico empleadas en esta patente como catalizadores son resinas de poliestireno sulfonadas en la forma  $H^+$ , estas no están determinadas si son de preparación especial o existen comercialmente.

El empleo de este catalizador define el reactor a emplear en el "rompimiento" del poliéster, para dar el ácido sórbico crudo, por eso es la recomendación de adicionar un solvente que no interactúe en la formación del producto, y que solubilice en su totalidad el ácido formado de la reacción de tal forma que este solvente conlleve a una obtención de aguas madres altamente concentradas, la recuperación del solvente se lleva a cabo en la etapa de destilación posterior a la cristalización del ácido sórbico.

#### RENDIMIENTOS Y EFICIENCIAS

La solución del poliéster puede tener muchos y muy variados límites de concentración. Es conveniente seleccionar una tan alta como sea posible. Se debe tomar en cuenta la solubilidad del ácido sórbico en el solvente seleccionado ya que se

puede formar cristales dentro del reactor y producir atascamiento ocasionando una discontinuidad en el proceso que dé como resultado una caída en la producción.

Los ejemplos mostrados en la presente patente se pueden ver en la Figura No. 22 - A

#### CONDICIONES DE OPERACION

La información necesaria para este punto no está determinada en el proceso, por lo que el hablar de esto no nos conduciría a establecer condiciones de operación reales.

#### REQUERIMIENTOS DE SERVICIOS Y MANTENIMIENTO

Los servicios que necesitaría el proceso son:

##### A CALENTAMIENTO

- Para acelerar la velocidad de reacción del proceso
- En la destilación para la recuperación del solvente

##### B ENFRIAMIENTO

- En la cristalización del producto

## **MANTENIMIENTO**

### **A REGENERACION**

- En el cambio de lechos de resina de intercambio catiónico, para que no disminuya la eficiencia del proceso.

### **EQUIPOS CLAVE**

Los equipos clave en este proceso son;

- Reactor
- Torre de destilación
- Cristalizador

## SELECCION DEL PROCESO

La selección de la mejor alternativa, como una consecuencia de la información disponible, se efectuará en base a consideraciones de tipo técnico a los cuales se les ha asignado un peso (para poder realizar una ponderación), particular a cada característica implicada en el análisis, y que es función del tipo de proceso analizado.

Las características involucradas en el análisis, que se consideran necesarias de evaluar para la selección de alternativas así como su peso asignado son las siguientes:

CARACTERISTICA	PESO ASIGNADO
pureza obtenida	10
disponibilidad de materias primas en el país	9
alternativas de sustitución u obtención	8
disponibilidad de m. p. opcionales	8
reactivos adicionales	7
tipo de catalizador	7
temperatura de operación	7
etapas involucradas	7
método de purificación	4
tipo de operación	7
servicios auxiliares requeridos	9

Del desarrollo de este punto se obtendrá la tecnología más apropiada basada en los criterios descritos con anterioridad y en la información derivada de las patentes analizadas de cada uno de los oferentes potenciales. El desarrollo y resultados de la



comparación se muestran en la tabla 15.

Cabe hacer la aclaración que la tecnología así obtenida como la opción con mayores posibilidades puede no ser necesariamente la más viable puesto que puede alterarse por aspectos económicos, por limitaciones del licenciador para satisfacer las necesidades requeridas por el proyecto referidas a una capacidad de planta establecidas, adaptación a las condiciones existentes en el país o bien a condiciones contractuales para la adquisición de la tecnología, los servicios técnicos asociados a la absorción de la misma o a su obsolescencia. En todo caso, para poder establecer estos aspectos y analizarlos para emitir un juicio al respecto es necesario tener un contacto preliminar con cada uno de los oferentes potenciales; la selección pues se basará en los aspectos técnicos referidos con anterioridad.

ALTERNATIVA CARACTERISTICAS	PESO	UNION CARBIDE	PONDEPA	NIPPON GOSHEI	PON
PUREZA MAXIMA (PUNTO FUSION)	10	99.28 (133 - 135°C)	10 / 100	NO REPORTA (133 - 134° C)	10
RENDIMIENTO	9	70 - 80%	7 / 63	80 - 86%	9
MATERIAS PRIMAS (DISPONIBILIDAD EN EL PAIS)	8	CROTONALDEHIDO (122000 T/A PROD. ANUAL) CETENC (NO SE COMERCIALIZA)	7 / 56	- VINIL - - BUTIROLACTONA (NO SE DETECTO PRODUCCION A NIVEL NACIONAL)	8
ALTERNATIVAS DE SUSTITU- CION U OBTENCION DE MATE- RIAS PRIMAS.	2	SE PUEDE APROVECHAR EL CROTO - NALDEHIDO OBTENIDO COMO SUBPRO- DUCTO EN LAS PLANTAS DE ACETAL- DEHIDO. EL CETENO SE OBTIENE POR PIROLISIS DE ANHIDRIDO ACE- TICO.	9 / 72	LA LACTONA NO SE COMERCIALIZA A NIVEL NACIONAL PERO PUEDE OB- TENERSE POR REACCION DE BUTA- DIENO CON ACETATO MANGANICO BA- JO PRESION	2
DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS ALTERNATIVAS EN EL PAIS	8	EL MERCADO NACIONAL ES AUTOSU- FICIENTE EN LA PRODUCCION DE ANHIDRIDO ACETICO	9 / 72	SE TIENE UN DEFICIT DE 96,869 TON/AÑO EN EL PAIS	8
REACTIVOS ADICIONALES REQUERIDOS	7	ACIDO MINERAL FUERTE ETILETER BENCENO	9 / 63	SOLVENTE DE SOPORTE SOLVENTE DE ARRASTRE ACIDO MINERAL FUERTE	7
CATALIZADOR	7	TRIFLORURO DE BOPO	10 / 70	RESINA INTERCAMBIO CATIONICO	7
TEMPERATURA OPERACION	7	0° - 10°C	8 / 56	90 - 130° C	7
ETAPAS INVOLUCRADAS	7	REACCION FORMACION LACTONA SEPARACION SOLVENTE APERTURA DE LA LACTONA PURIFICACION	8 / 56	APERTURA DE LA LACTONA PURIFICACION	7
METODO DE PURIFICACION	4	RECRISTALIZACION	10 / 40	RECRISTALIZACION	4
TIPO DE OPERACION	7	INTERMITENTE	5 / 35	INTERMITENTE O CONTINUA	7
SERVICIOS AUXILIARES REQUERIDOS	9	REFRIGERANTE AGUA DE ENFRIAMIENTO VAPOR CALENTAMIENTO AIRE INSTRUMENTOS	7 / 63	VAPOR DE CALENTAMIENTO AGUA DE ENFRIAMIENTO AIRE DE INSTRUMENTOS AGUA DE PROCESO	9
T O T A L E S	910		746		910

TABLA 15. ANALISIS DE LAS ALTERNATIVAS DE PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

BIDE	PONDERA.	NIPPON GOSHEI	PONDERA	HOECHST A.G.	PONDERA
5°C)	10 / 100	NO REPORTA (133 - 134° C)	10 / 100	SIN RECRISTALIZACION 87.5 - 95% CON RECRISTALIZACION 99% ( 133 - 134° C)	10 / 100
0%	7 / 63	80 - 86%	8 / 72	96 - 98	10 / 90
22000 T/A ERCIALIZA)	7 / 56	- VINIL - - BUTIROLACTONA (NO SE DETECTO PRODUCCION A NIVEL NACIONAL)	4 / 32	SIMILARES A LA PRIMERA OPCION	7 / 56
AR EL CROTO - O COMO SUBPRO TAS DE ACETAL SE OBTIENE ANHDRIDO ACE	9 / 72	LA LACTONA NO SE COMERCIALIZA A NIVEL NACIONAL PERO PUEDE OB TENERSE POR REACCION DE BUTA - DIENO CON ACETATO MANGANICO BA JO PRESION	4 / 32	SIMILARES A LA PRIMERA OPCION	9 / 72
AL ES AUTOSU- ODUCCION DE	9 / 72	SE TIENE UN DEFICIT DE 96,869 TON/ANO EN EL PAIS	0 / 0	SIMILAR A LA PRIMERA OPCION	9 / 72
ERTE	9 / 63	SOLVENTE DE SOPORTE SOLVENTE DE ARRASTRE ACIDO MINERAL FUERTE	8 / 56	TEG - DIETILETER ACIDO ACETICO SOLVENTE ARRASTRE	8 / 56
PO	10 / 70	RESINA INTERCAMBIO CATIONICO	9 / 63	RESINA INTERCAMBIO CATIONICO	9 / 63
10°C	8 / 56	90 - 130° C	9 / 63	100 - 105° C	10 / 70
ON LACTONA NTE LACTONA	8 / 56	APERTURA DE LA LACTONA PURIFICACION	10 / 70	REACCION FORMACION POLIESTER RUPTURA DEL POLIESTER DESTILACION PURIFICACION	9 / 56
	10 / 40	RECRISTALIZACION	10 / 40	RECRISTALAZACION	10 / 40
	5 / 35	INTERMITENTE O CONTINUA	10 / 70	INTERMITENTE O CONTINUA	10 / 70
LENTO ENTO OS	7 / 63	VAPOR DE CALENTAMIENTO AGUA DE ENFRIAMIENTO AIRE DE INSTRUMENTOS AGUA DE PROCESO	10 / 90	VAPOR DE CALENTAMIENTO AGUA DE ENFRIAMIENTO AIRE DE INSTRUMENTOS AGUA DE PROCESO	10 / 90
	746		683		335

ANALISIS DE LAS ALTERNATIVAS DE PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

## ANALISIS DE LICENCIADORES

Un criterio utilizado en la selección de una tecnología determinada lo constituye, además de los aspectos técnicos, la estructura y experiencia de los licenciadores oferentes de tecnología.

Algunos de los aspectos importantes relacionados con el licenciador y que entran en el análisis para la selección son, entre otros, si dentro del paquete de tecnología se incluye el asesoramiento técnico, capacitación del personal, suministro de materias primas o reactivos secundarios involucrados en el proceso (Por ejemplo: catalizadores, solventes, etc.). Estos, son función del tamaño de la empresa y así como de la experiencia en el área de la misma.

Enseguida se muestran las características de las tres empresas líderes en patentamiento de trabajos de investigación, la posición en cuanto a importancia dentro de la economía de su país de origen además de una comparación de la posición a nivel mundial como empresa (según Chemical Age para 1980-1981).

TABLA 16 PRIMERAS VEINTE EMPRESAS EN ESTADOS UNIDOS

R A N G O		COMPAÑIA	VENTAS (en de \$)
1980	1981		
1	1	Du Pont	23 092.0
2	2	Dow Chemical	11 873.0
3	3	Union Carbide	10 168.0
4	4	Procter & Gamble	9 468.0
5	5	Exxon	7 126.0
6	6	Monsanto Co.	6 947.7
7	7	Grace WR	6 520.8
8	8	Allied Copr.	6 407.0
9	9	Johnson & Johnson	5 399.0
--	10	El Paso	3 900.0
11	11	American Cyanamid	3 649.1
14	12	Bristol-Mayers	3 496.7
10	13	Warner-Lambert	3 380.0
15	14	Diamond Shamrock	3 376.2
13	15	PPG Industries	3 353.6
16	16	Pfizer	3 249.7
17	17	Standar Indiana	3 227.0
--	18	Merck & Co.	2 929.5
--	19	Eli Lilly	2 773.2
--	20	Atlantic Richfield	2 739.1

Ventas Totales \$ 123 075.6 millones

TABLA 17 PRIMERAS VEINTE EMPRESAS DE EUROPA OCCIDENTAL

R A N G O		COMPAÑIA	VENTAS (en de \$)
1980	1981		
1	1	Hoechst	15 169.6
2	2	Bayer	14 864.3
3	3	BASF	13 993.8
4	4	ICI	12 471.0
5	5	Shell	7 475.8
8	6	Ciba-Geigy	7 432.2
7	7	DSM	7 839.5
6	8	Montedison	7 632.5
9	9	Rhone-Poulenc	6 248.5
10	10	Akzo	5 837.5
11	11	Degussa	4 405.9
12	12	Solvay	4 169.0
14	13	Henkel	3 864.8
16	14	Hoffman-La Roche	3 702.0
13	15	Courtaulds	3 390.1
20	16	Sandoz	3 150.8
19	17	Norsk Hydro	3 029.8
18	18	BOC	2 855.3
17	19	Chemische Werke	2 824.2
--	20	Beecham	2 666.3

Ventas totales \$ 132 301.5 millones

TABLA 18 PRIMERAS VEINTE EMPRESAS JAPONESAS

R A N G O		C O M P A Ñ I A	VENTAS (en de \$)
1980	1981		
1	1	Ashai Chemical Ind.	3 750.8
2	2	Mitsubishi Chemical	3 641.6
3	3	Sutomo Chemical	3 092.6
4	4	To'ray Industries	3 010.2
12	5	Asahi Glass	2 165.6
6	6	Ube Industries	2 110.2
8	7	Takeda Chemical	2 067.8
11	8	Teijin	2 019.6
9	9	Mitsui Toatsu	1 919.0
10	10	Mitsubishi Petrochem.	1 854.9
7	11	Shova Denko	1 764.5
14	12	Dainippon Ink & Chem.	1 614.7
13	13	Sisheido	1 546.3
15	14	Sekisui Chemical	1 386.8
16	15	Mitsui Petrochemical	1 307.2
18	16	Kao Soap	1 176.4
--	--	Mitsubishi Gas Chem.	1 037.6
20	18	Kanobo	1 033.6
--	19	Lion	1 003.5
--	20	Shin-Etsu Chemical	989.2

Ventas totales \$ 38 662.5 millones

TABLA 19 CARACTERIZACION DE LAS EMPRESAS LIDERES EN LA PRODUCCION DE ACIDO SORBICO

P A I S	HEECHT	UNION CARBIDE
	ALEMANIA OCCIDENTAL	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
Ventas (millones dls.)	25 169.6	10 168.0
Cambio sobre 1980 (%)	15.1	1.7
Cambio estimado de actividades química	85	55
Utilidades brutas (millones dls.)	514.5	916.0
Cambio sobre 1980 (%)	-23.2	-12.9
Genancias netas	187.7	649.0
Margen	3.4	9.0
Activo total	11 506.3	10 423.0
Cambio sobre 1980 (%)	7.3	7.9
Retorno de capital		
- Libro (%)	4.5	8.8
- Costo (%)	-	8.9
- Millones dls.	866.5	1 186.0
Gastos de investigación		
- Por empleado	3 613.0	1 877.5
- % Ventas	4.4	2.0
- Millones dls.	667.4	207.0



Gastos de Capital	-Por empleado	4 690.9	10 756.9
	-a Ventas	5.7	11.7
Reinversión (%)		10.1	13.7
Empleados		164 722	110 255
Cambio sobre 1980 (%)		-1.1	-5.0
Ventas/empleado		82 121.2	92 222.6
Utilidad/empleado		2 785.3	----
No. de acciones promedio (millones)		42.6	68.6
Ingresos por acción		4.12	9.56
Cambio sobre 1980 (%)		----	----
Dividendo por acción (\$)		3.06	3.30
Cambio sobre 1980 (%)		----	6.5
Clasificación según Chemical Age		2*	7*

**NOTAS EXPLICATORIAS DE LAS TABLAS ANTERIORES.**

**Compañía**

Nombre de la compañía durante el año citado en que aplican los resultados.

**Ventas**

Ventas de la compañía convertidas a dólares (USA) a la paridad de cambio prevaeciente al 19 de diciembre de 1981. La consolidación de un grupo incluye todas las compañías directa o indirectamente al menos 50% propiedad del grupo matriz.

**Cambio sobre 1980**

Cambio comparable sobre la figura de 1980 calculada en términos del corriente local de la compañía.

**CA estimado de actividad química**

Proporción de las actividades de la compañía concernientes en la actualidad con la Industria Química.

**Ganancias netas**

Utilidad después de los impuestos, pero antes de gastos extraordinarios.

**Utilidad bruta**

Utilidades brutas expresadas como porcentaje de las ventas totales.

Activo total

Activo corriente y mezclado convertido a dólares (USA)

Retorno de capital (Libro %)

Utilidades brutas dividido por el total de activo y expresado como un porcentaje.

Retorno de capital (Costo %).

Utilidades brutas más depreciación anual concedida dividida por el activo total más la depreciación acumulada a la fecha y expresada como un porcentaje.

Gastos de investigación

Gastos asignados a investigación y desarrollo

Gastos de capital

Gastos concedidos a la adquisición de propiedad, planta y equipo.

Reinversión

Gastos de capital e investigación totales divididos entre las ventas y expresadas como un porcentaje.

Número de empleados

Promedio de empleados por año

**Número de acciones promedio**

**Acciones comunes sin cobrar**

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

4.

Las conclusiones del proyecto se enunciarán en referencia a los objetivos establecidos para el mismo.

En primer lugar se realizó una investigación tendiente a establecer las características básicas del producto, se ubicó al producto dentro de la industria química y se enmarcó dentro de las llamadas especialidades químicas y en especial en el grupo de los químicos finos dado que el producto está encaminado más hacia un uso determinado que a un mercado. Se establecieron también las propiedades físicas y químicas del producto con lo que se consideró cubierto el primer punto.

Se definieron las áreas y usos de aplicación del ácido sórbico tomando como referencia la emisión de patentes, parámetro que se consideró como indicador apropiado, esta investigación se realizó mediante un rastreo del patentamento de 1940 hasta el año en que se tuvo disponibilidad de información; aquí se observó que el uso tradicional del ácido sórbico es como conservador de alimentos, en primer lugar, así como de fármacos y algunas sustancias químicas.

De esta misma investigación se estableció la trayectoria a través del tiempo que ha sufrido el ácido sórbico para su producción

en cuanto a uso de materias primas, catalizadores y condiciones de operación. Se realizó un seguimiento también de las patentes para la producción emitidas en el período de tiempo antes referido así como de las empresas patentadoras (licenciadores potenciales) y se analizaron tres patentes, una por cada empresa, haciendo un desglose de la misma para utilizar la información en el análisis para la selección de la alternativa.

Las empresas detectadas como oferentes potenciales e incluidas en el análisis fueron:

FARWERKE HOECHST A.G.  
UNION CARBIDE  
NIPPON GOHSEI KAGAKU KOGYO

Se efectuó también, como apoyo para la selección, una investigación tendiente a definir los aspectos económicos de uso general (importaciones, precios, etc.) y se efectuó una proyección de la demanda del ácido sórbico basada en un ajuste de series en el tiempo de la cual se desprendió una capacidad tentativa de alrededor de 1000 toneladas por año (proyección estimada para 1995).

En el trabajo se propone un procedimiento general, el cual involucra puntos que no se abordaron por considerar que están fuera del alcance del mismo y que pueden realizarse en un estudio más a fondo al respecto.

Con los elementos disponibles se realizó la selección de la al-

ternativa que ofrece mejores ventajas técnicas resultando la -  
presentada por HOECHST A.G. la propuesta en este estudio.

Como punto final se concluye que el presente trabajo se constituye como un buen intento para establecer las posibles rutas de acción en cuanto a estudio del producto o a la posible implementación de una planta de producción para satisfacer en primera instancia la creciente demanda a nivel nacional. Por esto se considera que, como estudio preliminar, cubrió las expectativas establecidas en su concepción; se espera que sea de utilidad o pueda servir de base en estudios posteriores.



## BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

### PATENTES

- 1.- Iwona, Nagrodzka, et al, Pol. 47 632 (Oct. 14, 1963).
- 2.- Zmujdzin, Andrezej, Pol. 56 422 (Dic. 10, 1968).
- 3.- Boese, A. B., USA 2 484 067 (Oct. 11, 1949).
- 4.- Farwerke, Hoechst, Neth. Appl. 6 515 474 (Jun. 2, 1966)
- 5.- Tsutomu, Kodama, et al, Japan 1 340 (66), (Feb. 2, 1962).
- 6.- Kuenstle, Gerhard; Spes, Hellmuth, Ger. Offen. 1 926 538 (Nov. 26, 1970).
- 7.- Guilio, Vita, Italy 643 381 (Jul. 23, 1962).
- 8.- Takasu, Itaru, et al, Japan 7 036 315 (Nov. 18, 1970).
- 9.- Zmujdzin, Andrzej, Pol. 56 433 (Dic. 10, 1968).
- 10.- Deutsches, Hydrierwerker Rodleben, Fren. 1 309 051 (Nov. 9, 1962).
- 11.- Henry, P. C., and Ronald, E. D., Brit. 919 187 (Feb. 20, 1963).
- 12.- Sidney, J. B. and Hamlin, J. W., Fren. 1 375 565 (Oct. 16 1964).
- 13.- Gerhard, Weissflog, et al, USA 1 244 162 (Jul. 13, 1967).
- 14.- Takasu, Itaru, et al, USA 3 574 728 (Abr. 13, 1971).
- 15.- Hubert, Jowitt, Brit. 885 217 (Dic. 20, 1961).
- 16.- Sieds, Koopal, et al, USA 3 056 839 (Oct. 2, 1962).
- 17.- Fernholz, Hans; Mundlos, Eberhard, Ger. Offen. 1 049 852 (Nov. 6, 1958).

- 18.- IDEM, Ger Offen. 1 049 852 (Feb. 5, 1959).
- 19.- Nakamura, Hiroshi; Nakajima, Taketomi, Japan 7 016 445, (Jun. 8, 1970).
- 20.- Fernholz, Hans, Ger. Offen. 1 059 899 (Jun. 25, 1959).
- 21.- Idem, Ger. Offen. 1 064 054 (Ago. 27, 1959).
- 22.- Idem, Ger. Offen. 2 217 529 (Oct. 31, 1973).
- 23.- Rhone-Poulenc S. A., Brit. 892 257 (Mar. 21, 1962).
- 24.- Wacker-Chemie Gmbh, Fren. 1 522 185 (Abr. 19, 1968).
- 25.- Idem. Fren. Demande, 2 204 312 (Ago. 16, 1973).
- 26.- Kuenstle, Gerhard; Spes, Hellmuth, Ger. Offen. 1 913 097 (Sep. 24, 1970).
- 27.- Amelio, E. M. and Leo V. McQuillen, Brit. 782 430 (Sep. 4, 1957).
- 28.- Celanese Corp. of America, Brit. 823 233 (Nov. 11, 1959).
- 29.- Bordenca, Carl. USA 3 510 514 (May. 5, 1970).
- 30.- Yoshiaki, Tsujino, USA 4 022 822 (May. 10, 1977).

#### ARTICULOS

- 31.- Allen C. F. H. and Van Allan J., Org. Synth., 24, 92-3, (1944).
- 32.- E. Miller, Robert, and Nord, F. F., J. Org. Chem., 16, 1720-30, (1951).
- 33.- Kaname, Hamamoto; Toshizo, Isoshima and Mitsuru, Yoshio-kita, J. Pharm. Soc. Japan, 7009, 368, (1970).
- 34.- Caldwell, John R., Official Gaz., 673, 839-40, (1953).

- 35.- Polianskaya, N. L., et al, Zh. Prikl. Khim., 39 (10), 2314-19, (1966).
- 36.- Baumgarten, P. and Glatzel, G., Ber., 59, 2633, (1925).
- 37.- Markevich, V. S., et al, Zh. Prikl. Khim., 40 (5), - 11 623 (1967).
- 38.- Arens, J. F. and Van Dorp, D. A., Rec. Trav. Chim., 66, 407-10, (1947).
- 39.- Ivette, Maroni B., Compt. Rend., 248, 1349-52 (1959).
- 40.- Klein, J. and Bergman, E. D., Jor. Am. Chem. Soc., 79, 3452-4, (1957).
- 41.- Robert D. S., New Speciality Chemicals, Chemtech, July, 410, (1981).
- 42.- Towards, New Life in Fine Chemicals, Chemical Age, Feb., 27, (1984).
- 43.- Luke F. Williams, Specialized Chemical Companies, Chemtech, Jan., 22-27, (1981).
- 44.- Andrew G. Kridl, Chem. Eng. Prog., Oct., 11-44, (1984).
- 45.- Special Report; International Licesing, Hydrocarbon processing, 56, 230-38, (1977).
- 46.- Process Technology, Chemical Age, Nov., 37-77, (1978).
- 47.- Chemical Age 200, Chemical Age, 53, 51-81, (198?).
- 48.- Reactions of Ketene, Ind. Eng. Chem., 4, 765-770, (1948).
- 49.- López Mellado G., Evaluación de Proyectos Industriales, Revista Ingeniería de Costos, Abril, 20-24, (1973).

## LIBROS

- 50.- Furia, T. E., Handbook of Food Aditives, 1, 129-137, USA 1977.
- 51.- Kirk, R. E. and Othmer, D. F., Encyclopedia of Chemistry Technology; 13, 23, 7; 874, 590, 207, U.S.A., 1977.
- 52.- Thorton, M. R. y Nielson, B. R., Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, S. A., 1976.
- 53.- Amigon G. Emma, Acido Sórbito acción Fungistática, Tesis UNAM, 1959.
- 54.- Santillán M., J. L., Acido Sórbito, Trabajo Monográfico, UNAM, 1982.
- 55.- Giral, B. F., Manual para desarrollo, transferencia y adaptación de tecnología química apropiada, UNAM, 1974.
- 56.- Barnes, F., et al, Ingeniería de Proceso, Manual para el diseño de procesos químicos apropiados para países en desarrollo, UNAM, 1977.
- 57.- Manual For the preparation of Industrial Feasibility Studies, Industrial Development ONU, New York, 1978.
- 58.- Soto Rodríguez, H., et al, la formulación y evaluación técnico-económica de proyectos industriales, 3a. Ed., IPN, 1981.
- 59.- Maketa, J. John., Encyclopedia of Chemical Processing and design; 1, 13; 1976.
- 60.- Autores varios, Guía para la Formulación y Evaluación de proyectos de inversión, FONEP, México, 1984.

## REVISTAS

- 61.- Revista de Promoción Económica, FONEP, 1980 a 1984.
- 62.- Revista Chemical Marketing Report, 1975 a 1986.
- 63.- Revista Chemical Age, 1975 a 1986.
- 64.- Revista Ingeniería de Costos, 1973.
- 65.- Revista del I.M.I.Q. 1975 a 1982.
- 66.- Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química aplicada, 1976.
- 67.- ANIQ (Asociación Nacional de Ingeniería Química) Directorio de la Industria Química Mexicana, 1984.

ANEXOS

## MATERIAS PRIMAS

### CETENOS

Los cetenos y compuestos análogos están caracterizados por una estructura  $R_2C:C:X$ , donde el sustituyente R puede ser cualquier combinación de hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, halógeno y varios grupos funcionales. Si X es oxígeno, azufre o NR, los compuestos son cetenos, tiocetenos o ceteniminas, respectivamente. El compuesto principal ceteno,  $CH_2:C:O$ , es el único compuesto de este tipo que es producido comercialmente, pero los cetenos juegan un papel importante en muchas reacciones orgánicas y procesos. En general los cetenos y sus análogos son altamente reactivos; sin embargo, el centro electrofílico (carbón central en la triada de heterocumuleno) es fuertemente afectado por la naturaleza de los sustituyentes. Aunque solo unos cuantos cetenos son moderadamente estables, la mayoría de estos compuestos son especies transitorias y no aislados como tal.

La aplicación principal del ceteno es en la manufactura de químicos finos, drogas, pesticidas y pigmentos.

### PROPIEDADES FISICAS



Los cetenos tienen un rango de propiedades que van desde gases incoloros como el ceteno y subóxido de carbono hasta líquidos altamente coloreados como el difenilceteno y subsulfuro de carbono. La mayoría de los cetenos son inestables y no pueden ser aislados. Los cetenos listados en la tabla I son los ejemplos más conocidos en la literatura química.

#### PROPIEDADES

NOMBRE	ESTADO FISICO	pf o pe	°C
Ceteno	Gas incoloro	pe	-48.8
Metilceteno	Gas incoloro		
Dimetilceteno	Liq. amarillo	pe	34
Difenilceteno	Liq. naranja	pe	118-120
Pentametilenceteno	Liq. amarillo	pc	40-41
Dicloroceteno	Inestable		
Bis (trifluorometil) ceteno	Gas incoloro	pe	5
t-butilcianoceteno	Inestable		
Trimetilsililceteno	Liq. incoloro	pe	81-82
Trifenilfosforanilidenceteno.	Cristales blancos	pf	172-174

TABLA 20 PROPIEDADES FISICAS DE CETENOS

#### PROPIEDADES QUIMICAS

La química de los cetenos es predominantemente por reacciones de adición. Los reactivos con átomos de hidrógeno lábiles

PROPIEDADES DEL CETENO

PESO MOLECULAR	42.038
TEMPERATURA NORMAL DE CONGELACION °K	138
TEMPERATURA NORMAL EBULLICION °K	232
TEMPERATURA CRITICA °K	380
PRESION CRITICA ATM.	64
VOLUMEN CRITICO CM <sup>3</sup> /g-MOL	145
COMPRESIBILIDAD CRITICA	0.30
FACTOR ACENTRICO DE PITZER	0.122
MOMENTO DIPOLO , DEBYES	1.4

CAPACIDAD CALORIFICA DE GAS IDEAL:

$$CP = CPVAPA + CPVAPB * T + CPVAPC * T^2 + CPVAPD * T^3$$

CPVAPA=	1.525	
CPVAPB=	3.913*10 <sup>-2</sup>	CP en cal/g mol °K
CPVAPC=	-2.590*10 <sup>-5</sup>	T en °K
CPVAPD=	6.445*10 <sup>-9</sup>	

ENTALPIA ESTANDAR DE FORMACION a 298°K -14.60  
(K cal/g-mol)

ENERGIA ESTANDAR DE FORMACION DE GIBBS A 298°K -14.41  
PARA GAS A UNA ATM (Kcal/g mol)

PRESION DE VAPOR (mmHg):

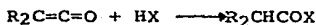
$$\ln (P \text{ VAP}) = ANTA - ANTB / (T + ANTC)$$

ANTA=	16.0197	
ANTB=	1849.21	T en °K
ANTC=	-35.15	

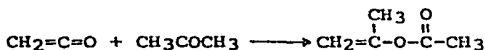
170 T 255°K

CALOR DE VAPORIZACION A PUNTO NORMAL DE EBULLICION (cal/g mol) 4930.0

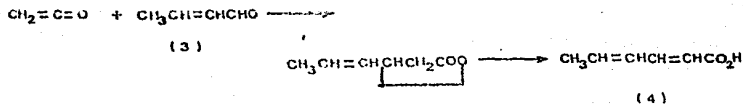
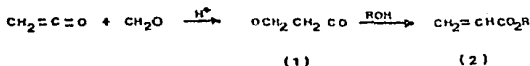
(HX, donde X es hidroxilo, amino, halógeno, acilo) del correspondiente derivado de ácido carboxílico.



Los grupos carbonilo con átomos de hidrógeno activos, sufren acetilación enol cuando se tratan con ceteno en presencia de un ácido fuerte como catalizador:

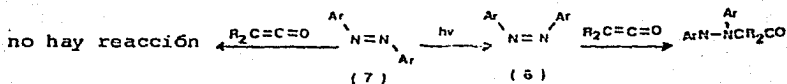
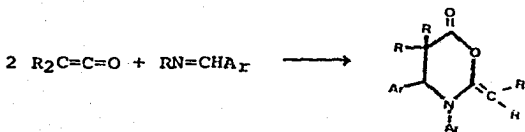
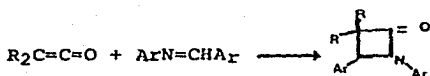


La adición de cetenos al enlace carbonilo requiere de un catalizador. Esta reacción fue empleada antes, en la producción de propiolactona (1), un intermedio para ésteres acrílicos (2) y, ahora, se usa para la manufactura del ácido sórico (4). En este proceso el ceteno se adiciona al formaldehído y al crotonaldehído (3) con subsecuente conversión de la -lactona al ácido insaturado o éster.



La reacción de cetenos y azometinos ocurre no solamente por la adición I;I para formar  $\beta$ -lactamas (5), sino también - por adición de dos moles del cetenos a una de cetenofilo.

Los cetenos se adicionan facilmente a compuestos cis-azo (6) pero no los isómeros trans. (7).



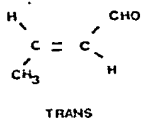
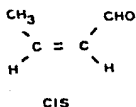
## PREPARACION

Los cetenos son el producto de la abstracción de una mol de

agua por mol del correspondiente ácido carboxílico, aunque pocos se preparan directamente. El ceteno se fabrica por pirólisis de ácido acético a 700-800°C bajo presión reducida (10-50 kPa o 0.1 - 0.5 atm). Un fosfato éster se inyecta como catalizador acidificante. Después de remover el agua y el ácido acético no convertido, el ceteno gaseoso se absorbe inmediatamente en un medio de reacción apropiado. - La mejor obtención de ceteno de alta pureza se obtiene por pirólisis de anhídrido acético.

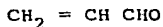
## CROTONALDEHIDO

El crotonaldehído (2-butenal), es un líquido acuoso de color blanco. Se encuentra como isomero cis o trans. El crotonaldehído comercial es más de 95% trans (1).



## PROPIEDADES FISICAS

Dado a la proximidad del grupo aldehído y del doble enlace etilénico, el crotonaldehído es muy reactivo, es semejante a la acroleína:



Produce compuestos de resinificación y oxidación de color a amarillo a café oscuro, presenta dificultades de almacenaje debido a que se decolora. El crotonaldehído puro resinifica totalmente, la cantidad y velocidad de la polimerización depende de la temperatura, tipo de recipiente, etc. Dicro-

tón o dicrotonaldehído son los dímeros más conocidos del crotonaldehído.

Las propiedades físicas del crotonaldehído se dan en la tabla:

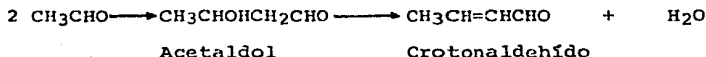
TABLA: 21 PROPIEDADES FÍSICAS DEL CROTONALDEHIDO.

Densidad a 20 C, g/ml	0.853
Punto de fusión, °C	- 69
Punto de ebullición, °C	102.2
Índice de refracción	1.4384
Calor de combustión, kJ/mol	2266
Solubilidad, g crotonaldehído/100 g H <sub>2</sub> O	
20 C	18.1
5 C	19.2
Solubilidad, g H <sub>2</sub> O/100 g crotonaldehído	
20 C	9.5
5 C	8.0
Calor de vaporización J/g	515

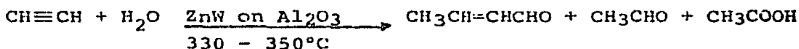
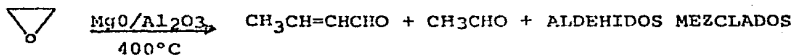
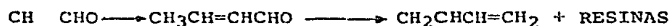
#### SINTESIS Y PRODUCCION

Hay una amplia variedad de métodos para la síntesis del cro

tonaldehído que se basan en la condensación del aldol del a cetaldehído, seguida de una deshidratación. Se reportan va rios catalizadores y condiciones para esta reacción:

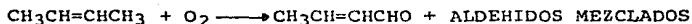
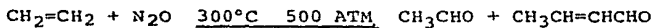


Otras reacciones importantes para obtener crotonaldehído - son:



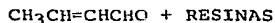
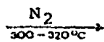
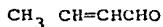
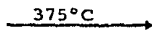
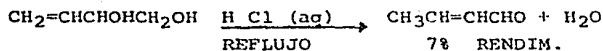
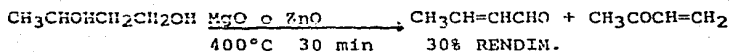
La oxidación directa de los hidrocarburos ofrece una posi-- ble síntesis del crotonaldehído. En algunos casos se for-- man pequeñas cantidades, sin embargo, la oxidación de 1, 3 butadieno se ha reportado concentración final y una conver-- sión del 34%.





Los catalizadores empleados en la oxidación del propano, - son alúmina activada en ácido fosfomolibdico, estos catalizadores se emplean además en la oxidación de los siguientes compuestos; etileno, acetaldehído, ácido acético, ácido propiónico, formaldehído y dióxido de carbono.

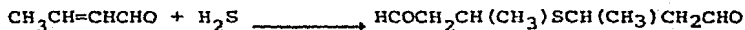
La pirólisis de varios hidroxicompuestos, producen crotonaldehído. Por ejemplo, los siguientes:



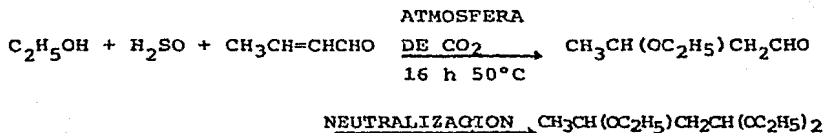
ADICIÓN DE C=C. DOBLE ENLACE

Compuestos de azufre:

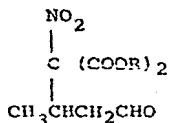
La reacción con ácido sulfhídrico.



Con alcoholes:



Con nitrocompuestos:



En la reacción de Diels Alder, se obtienen un dieno y un dienofenil.

ADICIÓN AL GRUPO CARBONILO

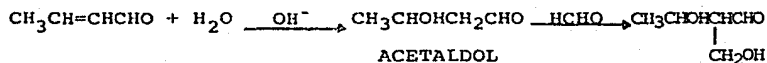
Aminas.- Con aminas el crotonaldehído presenta la reacción características de los aldehídos.

Compuestos organometálicos: Con metales alcalinos reacciona el grupo carbonilo del crotonaldehído para producir alcoholes secundarios.

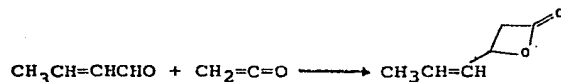
Nitroalcanos (NA):  $NA + \text{Crotonaldehído} \longrightarrow \text{Alcoholes secundarios.}$

Bisulfito de sodio:  $\text{NaHSO}_3$  - grupo carbonilo. El grupo bisulfito se remueve fácilmente por el grupo carbonilo.

Formaldehído:

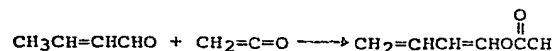


Ceteno: El crotonaldehído reacciona con ceteno por dos métodos, depende del catalizador empleado. En presencia de ácido bórico o sales de zinc, se forma la  $\alpha$ -lactona.



Esta lactona se piroliza a peperileno o a ácido sórbico.

Con ácidos fuertes el compuesto acetoxi formado es:



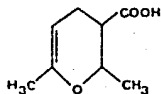
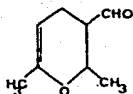
Fenoles: Las moléculas de un fenol son sustituidas en presencia de una solución de ácido acético para dar un derivado de 2- (fenoxi sustituido) -4-metilcroman.

#### PROPIEDADES QUIMICAS

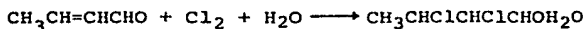
Reducción: El crotonaldehído se reduce selectivamente al grupo carbonilo, al doble enlace carbón-carbón o a ambos grupos. Las reacciones de ciclización reductiva también ocurren.

Oxidación: La oxidación del crotonaldehído por aire ha sido ampliamente estudiada. Con un solvente orgánico y acetatos o crotonatos de manganeso, cobalto y cobre (preferiblemente 15% Co y 85% sales de Cu), se producen anhídrido crotonico y ácido crotonico. Se obtienen aproximadamente 70%. En presencia de catalizador de Mn, a 5-10°C en ácido acético, el oxígeno libre convierte el crotonaldehído a ácido crotonico dando como resultado un 40-80% de rendimiento.

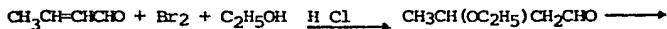
Un subproducto de la producción de crotonaldehído es el dímero 2-6, dimetil-5,6-dihidro-3-formilpiran (dicroton). El aire oxida este compuesto y en presencia de Mn (OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> produce un ácido carboxílico.



Halogenación: La cloración directa del crotonaldehído a temperatura ambiente dá como resultado la adición de dos átomos de cloro; a temperatura de 50°C en presencia de agua se forma el monohidrato cuyo punto de ebullición es de 78°C.



la bromación del crotonaldehído.



La reacción con pentacloruro de fósforo:

