

300618

15
2y.



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U. N. A. M.

"DESARROLLO DEL PROCESO Y
EVALUACION TECNICO-ECONOMICA
DEL 2-METILIMIDAZOL (2-MIZ)"

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIRO QUIMICO
P R E S E N T A :
MARIO GILBERTO MONTES BRAVO

México, D. F.

1988

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE GENERAL

	<u>PAGINA</u>
INTRODUCCIÓN	I
CAPITULO I. ANTECEDENTES	1
CAPITULO II. ANÁLISIS DE MERCADO	71
CAPITULO III. SÍNTESIS DEL 2-METILIMIDAZOL	125
CAPITULO IV. SEPARACIÓN DEL 2-METILIMIDAZOL	151
CAPITULO V. DISEÑO DE LA PLANTA	185
CAPITULO VI. BALANCE DE CALOR Y DIMENSIONAMIENTO DE EQUIPOS	211
CAPITULO VII. EVALUACIÓN ECONÓMICA	315
CONCLUSIONES GENERALES	III

I N T R O D U C C I O N

La tecnología de elaboración de Imidazoles ha sido desarrollada principalmente en Francia, Italia y Estados Unidos de Norteamérica, por Industrias que están integradas a la fabricación de productos químicos farmacéuticos, que los comercializan como productos intermedios o los elaboran hasta el producto final en presentaciones farmacéuticas.

Los Imidazoles fueron sintetizados en forma industrial e introducidos en forma masiva como medicamentos en los años de 1953 a 1957 . Actualmente existen una gran cantidad de derivados, pero solamente pocos han encontrado aplicación industrial y comercial.

El consumo nacional del Imidazol y de sus derivados se concreta principalmente en la Industria Farmacéutica.

El Metronidazol es uno de los Imidazoles más importantes; utiliza como materia prima básica el 2-Metilimidazol.

Ninguna de las compañías mexicanas que producen Metronidazol están integradas a su materia prima.

La instalación de una Planta Productora de 2-Metilimidazol daría el primer paso hacia la integración a la producción del Metronidazol, con una reducción considerable de los costos de producción, estableciendo de esta forma una Industria rentable con alta competitividad de sus productos a nivel nacional e internacional.

Esta Tesis tiene por objetivos :

- 1.- El diseño de una planta productora de 2-Metilimidazol (2-MIZ), __
analizando su participación como producto intermedio en la fabricación del Metronidazol.

- 2.- El cálculo de la inversión estimada del proceso y la determinación de su rentabilidad.

I.- ANTECEDENTES

PAGINA

1.	PROPIEDADES GENERALES Y ESTRUCTURA DE LOS IMIDAZOLES	
1.1	INTRODUCCIÓN.....	4
1.2	NOMENCLATURA.....	5
1.3	PROPIEDADES FÍSICAS.....	7
1.3.1	PUNTOS DE EBULLICIÓN Y DE FUSIÓN.....	8
1.3.2	SOLUBILIDAD.....	10
1.3.3	MOMENTOS DIPOLO.....	12
1.3.4	RESISTENCIA ACIDA Y BÁSICA.....	16
1.3.5	ESTRUCTURA DE CRISTAL.....	19
1.3.6	DATOS TERMODINÁMICOS.....	19
1.4	PROPIEDADES QUÍMICAS.....	20
1.4.1	ESTRUCTURA.....	20
1.4.2	CARÁCTER AROMÁTICO Y REACTIVIDAD.....	23
1.4.3	REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA.....	25
1.4.4	ATAQUE NUCLEOFÍLICO.....	27
1.4.5	REACCIONES DE LOS SUSTITUTOS DE LOS ATOMOS DE CARBÓN DEL ANILLO.....	30
1.4.6	REACCIONES DE LOS SUSTITUTOS DE LOS ATOMOS DE NITRÓGENO DEL ANILLO.....	31
2.	PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE LOS 2-ALQUILIMIDAZOLES	
2.1	SÍNTESIS DE RADZISZEWSKI.....	32
2.2	FORMACIÓN A PARTIR DE ÁCIDOS IMIDAZOLCARBOXÍLICOS.....	33
2.3	FORMACIÓN A PARTIR DE 2-IMIDAZOLINAS.....	34
2.4	FORMACIÓN A PARTIR DE 1-BENCILIMIDAZOL.....	35
2.5	OTROS. PROCEDIMIENTOS.....	36

3.	EL 2-METILIMIDAZOL	
3.1	GENERALIDADES DEL PRODUCTO	37
3.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PRODUCTO.....	38
3.3	PROCESO DE FABRICACIÓN	39
3.3.1	MATERIAS PRIMAS.....	39
3.3.2	CONDICIONES DE OPERACIÓN	39
3.4	EL 2-METILIMIDAZOL EN LA RUTA DE PRODUCCIÓN DEL METRONIDAZOL	41
4.	DERIVADOS DEL 2-METILIMIDAZOL	
4.1	NITROMETILIMIDAZOL	43
4.1.1	GENERALIDADES DEL PRODUCTO	43
4.1.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PRODUCTO	43
4.1.3	PROCESO DE FABRICACIÓN	43
4.1.4	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	45
4.2	METRONIDAZOL	49
4.2.1	GENERALIDADES DEL PRODUCTO.....	49
4.2.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PRODUCTO.....	49
4.2.3	PROCESO DE FABRICACIÓN.....	51
4.2.4	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	51
4.2.5	FÁRMACOS QUE CONTIENEN EL PRODUCTO.....	55
4.3	BENZOILMETRONIDAZOL	57
4.3.1	GENERALIDADES DEL PRODUCTO.....	57
4.3.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PRODUCTO.....	57
4.3.3	FÁRMACOS QUE CONTIENEN EL PRODUCTO.....	59
4.4	DIMETRIDAZOL	60
4.4.1	GENERALIDADES DEL PRODUCTO.....	60
4.4.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PRODUCTO.....	60
4.4.3	FÁRMACOS QUE CONTIENEN EL PRODUCTO.....	61

PAGINA

4.5	TINIDAZOL	62
4.5.1	GENERALIDADES DEL PRODUCTO.....	62
4.5.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PRODUCTO.....	62
4.5.3	FÁRMACOS QUE CONTIENEN EL PRODUCTO.....	63
	BIBLIOGRAFIA	64

1.- PROPIEDADES GENERALES Y ESTRUCTURA DE LOS IMIDAZOLES

1.1 INTRODUCCIÓN

En el año de 1953 K. Hofmann (1) publicó una monografía comprensiva sobre el Imidazol y sus derivados. Un capítulo que trata de los Imidazoles y los Imidazoles Condensados escrito por Schipper y Day (2) en "Heterocyclic Compounds" (Compuestos Heterocíclicos) editado por Elderfield hizo una revisión de la literatura hacia 1955, y un análisis más reciente realizado por Posharskii y colaboradores (3), actualizó la química del Imidazol y algunos Imidazoles Condensados importantes hasta 1964. Varias monografías sobre la química de los compuestos heterocíclicos (4-10) también han tratado aspectos de la química del Imidazol de una manera necesariamente breve. Algunos temas más específicos en la química y bioquímica de los Imidazoles han sido cubiertos en estudios ulteriores (11-21).

Takemoto (11) ha hecho estudios sobre el grado de afinidad del hidrógeno, complejos de metal y actividad catalítica, mientras que Staab y Rohr (12) han cubierto en forma extensiva los Imidazoles reactivos y sintéticamente importantes.

Gimmett (22) hace una revisión de los descubrimientos en la química de Imidazol, tanto como es posible en el primer artículo para finales de 1968. Se propone discutir los métodos de síntesis y reacciones sólo del anillo simple del Imidazol (tal como el Bencimidazol, purinas, etc.) o de compuestos que contengan anillos de Imidazol reducidos.

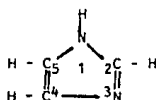
A partir de 1970 han habido avances considerables en el campo del Imidazol, alentados, al menos en parte por el reconocimiento de la importancia del núcleo de Imidazol en procesos biológicos y por la creciente lista de aplicaciones de los Imidazoles como productos farmacéuticos y en los procesos industriales. En los años en consideración varias publicaciones (23-29) han tratado aspectos de la química del Imidazol, normalmente en relación con otros azoles. Los estudios de Grimmet (30) sobre la química del Imidazol de mediados del año de 1979, se limitaron a la discusión del anillo simple heterocíclico (no están cubiertos los Imidazoles condensados o reducidos).

En este capítulo, no se analizó la literatura extensiva que trata a los complejos de metal, la farmacología, y la biología de los Imidazoles.

1.2 NOMENCLATURA

Debus (31), el descubridor del compuesto principal, lo preparó a partir de Glioxal y Amoniac y, para indicar su fuente, propuso el nombre Glioxalina. Este nombre se sigue usando en la literatura moderna, especialmente por parte de los científicos británicos. El nombre Imidazol, que se usa en la presente tesis, se debe a Hantzsch (32). Este investigador clasificó como azoles a los sistemas de anillos poliheteroatómicos de cinco componentes que contienen al menos un nitrógeno terciario. El término Imidazol implica un sistema de anillo heterocíclico de cinco componentes que contiene, además de un nitrógeno terciario, un grupo imino; de la misma manera como los nombres oxazol y tiazol designan sistemas de anillos de cinco componentes

que contienen además de un nitrógeno terciario un átomo de oxígeno o azufre.

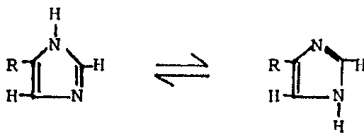


IMIDAZOL

Arriba se muestra la numeración correcta del anillo de Imidazol.

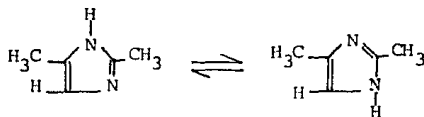
El nitrógeno imino recibe la posición 1, y la numeración continúa al rededor del anillo para asignar el número más pequeño posible al nitrógeno terciario, que se designa como la posición 3. El nitrógeno sustituido representa el punto de inicio para la numeración de los Imidasoles N-sustituídos. La designación de un sustituto en la posición 2 no ofrece problema alguno debido a la localización simétrica con respecto a los nitrógenos.

La denominación se vuelve en cierta forma más compleja; sin embargo, cuando el sustituto se introduce a la posición 4 o 5. Dependiendo de la posición del hidrógeno imino, dicho compuesto se puede designar ya sea como un Imidazol 4- o 5- monosustituído, el carácter tautomérico de los Imidasoles impide una asignación definitiva de estructura. Dichos compuestos se designan como Imidasoles 4 (o 5)-monosustituídos.



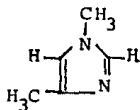
Existe una situación similar en el caso de los imidazoles 4- y 5- di-
substituidos y los mayormente substituidos.

El siguiente ejemplo servirá para ilustrar este punto.

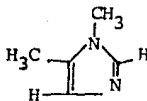


2, 4 (o 2, 5)- DIMETILIMIDAZOL

La substitución del hidrógeno imino elimina la posibilidad de tauto-
merismo, y una asignación definitiva de la estructura se vuelve posi-
ble, tal y como se ilustra abajo.



1, 4- DIMETILIMIDAZOL



1, 5- DIMETILIMIDAZOL

La nomenclatura que se usa en la presente tesis, se conforma a las _
reglas de Chemical Abstracts.

1.3 PROPIEDADES FÍSICAS

La consideración de estructura se debe basar tanto en las propieda-
des físicas como químicas. Por lo tanto, parece lógico resumir pri-
mero las propiedades físicas de los Imidazoles. Cuando sea posible,

esto se hará desde el punto de vista de la comparación, dado que una información pertinente sobre otros sistemas de anillos heterocíclicos ayudará en la comprensión del problema del imidazol.

1.3.1 PUNTOS DE EBULLICIÓN Y DE FUSIÓN

El Cuadro 1.1 resume los puntos de ebullición de varios compuestos heterocíclicos de cinco miembros e ilustra los puntos de ebullición usualmente altos del Imidazol y del 1, 2, 4-Triazol.

El Pirazol también tiene un punto de ebullición bastante alto en comparación con el furano, y el pirrol, a pesar de que no difiere significativamente a éstos en el peso molecular.

CUADRO 1.1 PUNTOS DE EBULLICION DE UN NUMERO DE COMPUESTOS HETEROCICLICOS DE CINCO MIEMBROS

<u>COMPUESTO</u>	<u>B.p., °C. (760 mm.)</u>
Furano	32
Pirrol	131
Pirazol	187
1, 2, 3-Triazol	204
Imidazol	256
1, 2, 4-Triazol	260

El punto de ebullición del Imidazol decrece sorprendentemente median-
te la introducción de un grupo Metil a la posición 1, pero no se afea-
ta significativamente por la introducción de un grupo Metil a la po-
sición 4 (o 5).

Incluso, la introducción de un grupo amilo, que duplica el peso mo-
lecular, resulta en una substancia con un punto de ebullición infe-
rior a la del sistema de anillo padre. La asociación molecular a __
través del imino NH es indudablemente uno de los factores más impo-
tantes, responsable de los elevados puntos de ebullición (CUADRO 1.2).

CUADRO 1.2 EFECTO DE LOS PRODUCTOS SUSTITUTOS EN EL PUNTO DE EBULLICION
DEL IMIDAZOL

<u>COMPUESTO</u>	<u>B.p., °C. (760 mm.)</u>
Imidazol	256
1-Metil	198
2-Metil	268
4 (o 5)-Metil	264
1-Propil-	223
1-Amilo-	245
1-Fenil-	277
2-Fenil-	340

El Cuadro 1.3 resume los puntos de fusión de un número de imidazoles. Aquí otra vez se hará notar que la introducción de substitutos en la primera posición del anillo del imidazol tiene un notorio efecto descendente.

CUADRO 1.3 PUNTOS DE FUSION DE ALCUNOS IMIDAZOLES

<u>COMPUESTO</u>	<u>M.p., °C</u>
Imidazol	90
1-Metil	-6
2-Metil	140-141
4 (o 5)-Metil-	55-56
1-Fenil-	13
2-Fenil-	148-149
2-Metil-4, 5-Difenil	240
1-Metil-4, 5-Difenil	158

1.3.2 S O L U B I L I D A D

Los Imidazoles en los que está disponible el hidrógeno imino para la unión intermolecular de hidrógeno son solubles en solventes polares más que en los no polares. A la temperatura ambiente, el Imidazol es tan extremadamente soluble en agua que los datos cuantitativos sobre su solubilidad no se han logrado obtener.

La base es algo soluble en benceno; sin embargo, a la temperatura ambiente su solubilidad en este solvente está algo limitada.

El ciclohexano es un solvente pobre. El 4 (o 5) Metilimidazol muestra una buena solubilidad en el benceno. Los Imidazoles sustituidos en N son en general mucho más solubles en los solventes no polares que los Imidazoles con un hidrógeno imino libre. Las cifras cuantitativas en las solubilidades del Imidazol en el benceno y el dioxano, y del 4 (o 5) Metilimidazol en el benceno, se proporcionan en los Cuadros 1.4 y 1.5.

CUADRO 1.4 SOLUBILIDAD DEL IMIDAZOL EN BENCENO Y EN DIOXANO (33)

<u>B E N C E N O</u>		<u>D I O X A N O</u>	
<u>Temp., °C</u>	<u>MOLALIDAD</u>	<u>Temp., °C</u>	<u>MOLALIDAD</u>
36.7	0.198	14.7	3.62
41.0	0.258	17.9	4.29
42.2	0.486	21.9	4.96
42.8	0.688	23.0	5.17
44.8	1.195	32.7	7.48
45.7	1.524	38.0	9.46
47.8	2.38	39.4	10.5
49.0	3.00	46.8	14.2
51.2	4.63	55.8	19.3
51.8	5.38		
52.9	6.77		
56.2	9.23		

CUADRO 1.5 SOLUBILIDAD DE 4 (o 5)-METILIMIDAZOL EN BENCENO (33)

<u>Temp. °C</u>	<u>MOLALIDAD</u>
3.2	4.57
16.8	6.07
21.1	6.87
25.4	7.44
29.3	8.24
31.4	8.54

Cuando los Imidazoles se substituyen en la posición 1, las características de solubilidad se invierten.

1.3.3 MOMENTOS DIPOLO

Cuando el anillo no tiene substitutos polares, los momentos dipolo del Imidazol y sus derivados son del orden de 3.8-4.0 D (34-36). Un substituto nitro en un anillo condensado aumenta el valor en 2.0-2.5 D (37), mientras que una N-arilación disminuye el momento dipolo debido a la conjugación de los anillos de Imidazol y arilo (38).

Las mediciones ulteriores (de los datos dieléctricos en el benceno a 25°C), han mostrado que en N-arilimidazoles el anillo de fenilo está fuera del plano del anillo de Imidazol. Ni la N-alcilización (35) ni los anillos carbocíclicos condensados con Imidazol (37) tienen un gran efecto en el momento de dipolo.

La magnitud del momento dipolo para el Imidazol indica una considerable polarización del anillo, a pesar de que el grado de polarización es mucho menor que el que se requiere para una estructura iónica.

El momento dipolo depende de la concentración, una propiedad típica de los compuestos que contiene el grupo imino y forman uniones de hidrógeno intermoleculares (34). La asociación de Imidazol puede explicarse por lo tanto por la formación del enlace-hidrógeno del tipo $N-H\cdots N$, y no por la formación de compuestos iónicos intermoleculares de las sales de amonio. La constante de asociación es de 5-20 y no de 2, como se esperaría de una estructura ionogénica (34).

CUADRO 1.6 MOMENTOS DE DIPOLO DE IMIDAZOLES

C O M P U E S T O	D/UNIDADES DEBYE	REFERENCIA ^a
-----	-----	-----
Imidazol	3.99,3.84	1-3
1-Propilimidazol	4.12	4
1-Fenilimidazol	3.14	4
4-Metilimidazol	6.2	5
4, 5-Difenilimidazol	4.34	1,2
1-Etilo-4, 5-Difenilimidazol	4.11	1,2
1-(2, 4-Dinitrofenil) Imidazol	3.36	4
1-Propil-4, 5-Difenilimidazol	4.17	1,2
1-Metil-2-Formilimidazol	3.77	6
1-Fenil-2-Formilimidazol	3.53	6
1-Bencil-2-Formilimidazol	3.37	6
Bencilimidazol	3.93-4.08	1-3,7
1-Metilbencilimidazol	4.04	1,2
4, 5, 6, 7-Tetrahidrobencilimidazol	3.93	1,2
5 (6)-Nitrobencilimidazol	6.57	8
1-Bencilbencilimidazol	3.47	4
1-Fenilbencilimidazol	3.37	4
1-Propilbencilimidazol	3.72	4

^aCLAVE DE REFERENCIAS :

1. O.A. Osipov, A.M. Simonov, V. I. Minkin, y A.D. Garnovskii, Tr. Soveshch. po Fiz. Metodam Issled. Org. Soedin. i Khim. Protsessov, Akad. Nauk Kirg. SSR Inst. Organ. Khim, Frunze, 1962 61 (1964); Chem. Abstr. 62,3494 (1965).
2. V.I. Minkin, O.A. Osipov, A.D. Garnovskii, y A.M. Simonov, Zh. Fiz. Khim. 36,469 (1962); Russ. J. Fis. Quim. 36,245 (1962).
3. K.A. Jensen y A. Friediger, Kg), Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fis. Medd. 20, (1943); Quim. Abstr. 39,2068 (1945).
4. A.F. Pozharskii y A.M. Simonov, Zh. Obshch. Khim. 34,224 (1964); Quim. Abstr. 60,10517 (1964).
5. W. Hückel y W. Jahneutz, Ber. B74,652 (1941).
6. L.M. Sitkina, A.F. Pozharskii, y A.M. Simonov, Zh. Obshch. Khim. 37,2215 (1967); Quim. Abstr. 68,113920 (1968).
7. Ya. Syrkin y E. Shott-L'vova, Fisoquim. URSS 20,397 (1945); Quim. Abstr. 40,5310 (1946)
8. O.A. Osipov, A.M. Simonov, V.I. Minkin, y A.D. Garnovskii, Zh. Fiz. Khim. 36,1466 (1962); Russ. J. Fis. Quim. 36,784 (1962).

Los datos de dipolo también indican (40) que la línea de acción del momento en el Imidazol conforma un ángulo de $\sim 15^\circ$ con el eje A (donde el eje A propuesto conforma un ángulo de $\sim 16^\circ$ con el enlace N-H e intersecta el enlace N-C uniendo las posiciones 1 y 2).

Las constantes de rotación y los momentos de inercia determinados por los mismos investigadores (40), indican que la molécula es plana.

Posharskii y colaboradores (3), criticaron los momentos dipolo obtenidos por Hückel (41) para el Imidazol y el 4-Metilimidazol, sugiriendo que las mediciones se hicieron en soluciones concentradas donde la asociación sería importante.

Anteriormente, algunos investigadores llegaron a una conclusión similar (42) (CONSULTE CUADRO 1.6).

Se obtuvieron los valores de las constantes molares de Kerr y los momentos dipolo de los azoles de nitrógeno y sus complejos con fenoles (43-45). Estos complejos están formados por una unión de hidrógeno intermolecular entre el nitrógeno de tipo piridínico del azol y el protón fenólico (44, 45). El uso de momentos dipolo en estudios conformacionales han mostrado que los N-aril y C-aril y los N-furil y C-furil Imidazoles (y benzimidazoles), no son planares, pero los 1-(α -furil)-4, 5-Difenilimidazoles sí tienen un fragmento bicyclico planar (46). Se estudiaron los momentos dipolo y la conformación de los azóolidos (N-acilazoles) (47). En los 1-arimidazoles el dipolo va hacia el grupo arilo (48).

En el 4, 5-di-t-butylimidazol la molécula es esencialmente planar, pero la unión C-4—C-5 se alarga ligeramente (49).

Entre los derivados de Imidazol que se han estudiado por Rayos X, está el hidrocloreuro de histidina (50), el 4-acetilamino-2-bromo-5-isopropil-1-metilimidazol (51), 4-acetil-5-metil-2-fenylimidazol (53), y el hidrocloreuro deido imidazol-4-acético (52).

1.3.4 RESISTENCIA ÁCIDA Y BÁSICA

Los Imidazoles son compuestos anfotéricos con un nitrógeno tipo " piridina " básico (son 10^6 veces más básicos que los oxazoles y 10^4 veces más básicos que los tiazoles (54)), y (cuando no se substituye el NH) un ácido débil, amino nitrógeno tipo " pirrol " en el anillo. En consecuencia, los Imidazoles tienen la posibilidad de formar sales con ácidos y en ocasiones forman sales (o complejos) con metales.

Los substitutos influyen en la resistencia básica del imidazol, a la manera que se ilustra en el Cuadro 1.7 .

CUADRO 1.7 VALORES BASICOS pK DE IMIDAZOLES

C O M P U E S T O	pK _a
-----	---
Imidazol	6.95 ^a
4-Metilimidazol	7.61 ^b
2-Metilimidazol	7.85 ^c
1-Metilimidazol	~7.0 ^c
2, 4, (o 2, 5)-Dimetilimidazol	~8.0 ^b
2, 4, 5-Trimetilimidazol	8.92 ^c
1-Etilimidazol	7.30 ^c
2-Etilimidazol	8.00 ^c
4-Hidroximetilimidazol	6.54 ^b
4 (o 5)-Hidroximetilimidazol	7.26 ^b

^aA.H.M. Kirby y A. Neuberger, Blochem. J. 32,1146 (1938)

^bF. Schneider, Z. Physiol. Chem. 338,131 (1964); Chem. Abstr. 62,11905 (1965)

^cD. D. Perrin, " Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution ". Butterworths, Londres (1965).

La introducción de grupos metilo en el anillo de Imidazol aumenta su resistencia básica. Esto se puede explicar en términos de las propiedades de liberación de electrones del grupo metilo, que tiende a aumentar la densidad del electrón sobre el nitrógeno piridínico.

La situación es paralela a la que se observa en las series de piridina, donde la fuerza básica de la picolina es también más elevada que la del sistema de anillo padre (55). Este incremento en la resistencia básica se ha atribuido a un efecto inductivo y de resonancia combinado (hiperconjugación). Se pueden aplicar consideraciones similares al 2-Metilimidazol, donde se indican los estados hiperconjugados del tipo que se muestra abajo. La introducción de un grupo metilo a la posición 4 (o 5) del anillo de Imidazol también aumenta la resistencia



básica, pero el efecto es menos pronunciado que el del grupo 2-Metil. Las consideraciones de simetría podrían ofrecer una explicación para esta diferencia. El ión 2-Metilimidazolio representa una estructura bastante simétrica con dos contribuciones equivalentes, en contraste con el ión 4 (o 5)-Metilimidazolio con dos contribuciones no equivalentes. La introducción de un grupo metilo tanto en la posición 5- y la 4 (o 6) provoca un mayor incremento en la resistencia básica.

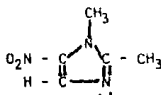
Los grupos de atracción de electrones tales como el grupo fenil, el grupo nitro, o un halógeno, reducen la resistencia básica.

Unas cuantas observaciones cualitativas sobre la resistencia básica de los N-alkilnitroimidazoles es de interés.

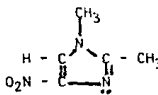
Una comparación del 1-metil-5-nitroimidazol y el 1,2,-dimetil-5-nitroimidazol con sus respectivos derivados, 4-nitro indica que los

compuestos 5-nitro son las bases más resistentes (56, 57).

Parece lógico que la estructura en la cual el grupo nitro está localizado en cercana proximidad al sistema donante de electrones (nitrogeno piridínico), debe representar una base débil.



1, 2-DIMETIL-5-NITROIMIDAZOL
(BASE RESISTENTE)



1, 2-DIMETIL-4-NITROIMIDAZOL
(BASE DÉBIL)

La fuerza ácida del Imidazol se ilustra en el Cuadro 1.8

CUADRO 1.8 VALORES ACIDOS pK DE IMIDAZOLES

<u>C O M P U E S T O</u>	<u>pK</u>
Imidazol	14.52 ^a
2-Fenilimidazol	13.32 ^b
4-Fenilimidazol	13.42 ^b
2, 4-Difenilimidazol	12.53 ^b
Imidazol-4-Aldehido	10.66 ^c
4-Nitroimidazol	9.30 ^b
Bencimidazol	13.2 ^a
Naft[1, 2-d]imidazol	12.52 ^a

^aD.J. Brown, J. Chem. Soc. 1974 (1985)

^bD.D. Perrin, "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution". Butterworths, Londres (1965).

^cK. Brocklehurst y J.R. Griffiths, Tetrahedron 24,2407 (1968).

1.3.5 ESTRUCTURA DE CRISTAL

El exámen de la estructura de cristal del Imidazol, (58) involucra la medición de las longitudes de enlace, muestra el carácter considerable de doble enlace en todos los enlaces y demuestra la presencia de enlaces NH---N con una longitud extremadamente corta de 2.86 Å formando cadenas de moléculas a lo largo de los ejes "c" existentes. Los cristales parecen fibrosos debido a esta formación de cadena (59). La aplicación de métodos de Rayos X a la estructura de cristal del 4-Metilimidazol (60) indica una distancia N-N de 3.0 Å.

1.3.6 DATOS TERMODINÁMICOS

La entalpía de formación del Imidazol cristalino es de 14.6 ± 0.8 Kcal mol⁻¹; su calor de sublimación es de 16.0 ± 1.0 Kcal mol⁻¹, y el calor de formación del Imidazol gaseoso es de 30.6 ± 1.8 Kcal mol⁻¹, y a partir de estos datos la energía de resonancia del Imidazol es de 30.6 ± 1.8 Kcal mol⁻¹ (61). Por medio de estos datos la energía de resonancia del Imidazol se ha calculado en 14.2 Kcal mol⁻¹ (61, 62) Del examen infrarojo del coeficiente de expansión máxima de la banda libre de valencia NH, se logró la determinación del contenido de monómero, la viscosidad promedio, y las constantes de equilibrio K_{12} y K_{13} . A partir de la dependencia de temperatura de estos valores se obtuvo el calor promedio de adición (8.2 ± 0.5 Kcal mol⁻¹) y el ca--

lor de formación de los dímeros y trímeros (10.2 y 8.1 Kcal mol⁻¹, respectivamente).

A pesar de que se descubrió que el calor promedio de adición era de aproximadamente 3 Kcal mol⁻¹ más elevado que el de Zimmerman (63), esto no es contradictorio a la suposición de que los Imidazoles forman asociaciones tipo cadena con estructuras en ángulo.

1.4 PROPIEDADES QUÍMICAS

1.4.1 E S T R U C T U R A

La estructura clásica del Imidazol -1- no es consistente con el comportamiento aromático, tautomerismo y elevado momento dipolo de la molécula.

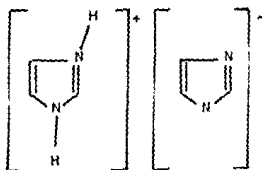


-1-

Efros (64) y Otting (65) propusieron una estructura tipo sal, pero no está apoyada por la evidencia obtenida por Zimmermann del análisis de difracción de Rayos X (60), espectroscopía (63, 66), equilibrio de

do-base (66), y mediciones de energía de asociación, mesomerismo, y momentos dipolo (67).

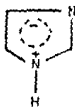
A pesar de que el momento dipolo indica la polarización hacia el enlace 2:3, esta



-2-

polarización no es lo suficientemente grande para una estructura iónica -2- o una estructura bipolar -3-.

Más bien va a parecer una estructura mesomérica representada por -4- o una serie de estructuras de resonancia en las que

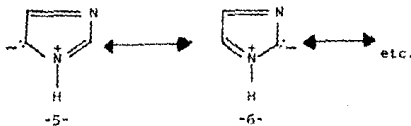


-3-



-4-

estructuras bipolares como la -5- y -6- son contribuyentes, para dar un panorama más exacto de la molécula.



La asociación de compuestos que contienen el anillo de Imidazol con un grupo no sustituido NH, se explica mejor mediante la formación de enlaces de hidrógeno molecular (73, 34, 58, 74, 75, 76, 77).

1.4.2 CARÁCTER AROMÁTICO Y REACTIVIDAD

Las contribuciones de las estructuras de resonancia " iónica " del Imidazol son más importantes que la contribución de las estructuras " iónicas " del benceno. Debido a esto el anillo de Imidazol posee una mayor reactividad.

Los reactivos electrofílicos atacan a los pares de electrones únicos en el átomo múltiplemente enlazado de nitrógeno, pero no en el nitrógeno imino.

Los átomos de carbono del anillo se atacan por medio de reactivos electrofílicos, nucleofílicos y radicales libres, a pesar de que hay pocas referencias (78, 79) al último tipo de reacción.

El Imidazol tiene un alto grado de carácter aromático (61, 62) y es muy estable con respecto a la oxidación y la hidrogenación.

De hecho, la oxidación del bencimidazol con permanganato, dicromato (80, 81), o peróxido de hidrógeno (82), da como resultado la oxidación del anillo de benceno.

La reducción catalítica de los aril - y furilimidazoles (83 - 86), da como resultado la reducción de los anillos de aril y furil.

El 2-Metil-4,5-difenilimidazol, sin embargo, forma la imidimidina cuando se reduce en un catalizador de paladio (87).

La reacción de N-bromosuccinimida con Imidazol (o sus 4-derivados substituídos) en un medio acuoso, lleva a la degradación oxidativa del anillo, resultando productos de amoniaco, Glioxal (o el Glioxal substituído correspondiente), y (presumiblemente) formamida (88).

Las estabilidades termales de varios derivados del Imidazol, determinados por los experimentos de pirólisis, confirman la gran estabilidad del anillo de Imidazol, ejemplo : temperatura de pirólisis del Imidazol, 590°C; bencimidazol, 405°C (89).

Se han realizado estudios considerables de las reacciones de substitución aromática que efectúa el anillo de Imidazol y se han tenido avances importantes en los últimos años para acercarnos a la comprensión de algunas de las reacciones aparentemente anómalas que ocurren. Los cursos de muchas reacciones están profundamente afectados por las condiciones de reacción que determinan si el Imidazol reacciona como el ácido conjugado, molécula neutral, o base conjugada.

Los cálculos de densidad de electrón totales, predicen que el ataque electrofílico debe ocurrir preferentemente en el carbón-4. Por lo que la nitración del catión de imidazolio en una solución de ácido sulfúrico (90) da como resultado un 4-nitroimidazol.

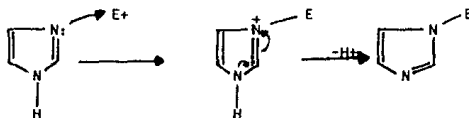
La yodización también ocurre inicialmente en el carbón-4 (91), formando finalmente el 2,4,5-triodoimidazol.

Por otra parte, el acoplamiento de diazo ocurre inicialmente en la posición 2 (92), y por lo tanto, es evidente que las reacciones de substitución son más complejas que lo que la consideración teórica actual podría predecir.

1.4.3 REACCIONES DE SUBSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA

A. EN EL NITRÓGENO DEL ANILLO MULTIPLEMENTE ENLAZADO

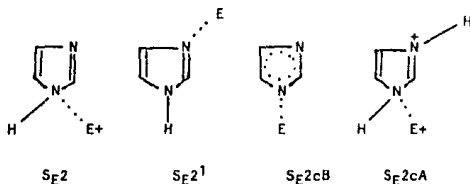
El ataque electrofílico en el nitrógeno terciario está seguido de una pérdida de protones del nitrógeno imino cuando el Imidazol tiene un grupo de NH libre. La



tautomería en los Imidazoles es un caso especial de esta reacción, en la que el reactivo electrofílico es un protón (u otra molécula de Imidazol). Se involucra la misma clase de reacción en la hidrólisis catalizada de esteres en sistemas biológicos (93, 94).

Se cree que el Imidazol sin protones actúa como el catalizador nucleofílico (94).

Se debe hacer notar, como lo mencionó Pozharskii y colaboradores (3), que la reacción no es simple, porque, dependiendo de las condiciones de reacción, el Imidazol puede reaccionar como la molécula neutral (mecanismos S_E^2 y $S_E^2^1$) y base conjugada (mecanismo S_E^2cB), o como el ácido conjugado (mecanismo S_E^2cA). Los substitutos del



anillo de Imidazol afectan la densidad de electrón en el nitrógeno terciario y por lo tanto, alteran el valor pK del componente, resultando ya sea en un incremento o descenso de la facilidad de sustitución electrofílica.

B. EN LOS ATOMOS DE CARBON DEL ANILLO

El efecto de los dos átomos de nitrógeno en el anillo de Imidazol de cinco miembros contribuye a una halogenación más accesible y da una facilidad equivalente de nitración y sulfonación en comparación con el benceno. La nitración y sulfonación se presentan inicialmente en las posiciones 4- y 5- (90), mientras que el acoplamiento diazo prefiere la posición 2- (95).

Varios estudios cinéticos de yodización (91, 95 - 98) y acoplamiento diazo (96), junto con mejoras en los cálculos de mecánica cuántica en la molécula, han ayudado en la solución del problema.

Ahora parece aparente que la halogenación y el acoplamiento diazo involucren la base conjugada de Imidazol (99) (La yodización incluso involucra el anión de Imidazol al pH 7).

La yodización, sin embargo, se presenta actualmente en las posiciones 4- y 5- (97, 99) (probablemente por medio del compuesto N-yodo) (100), mientras que el acoplamiento diazo ocurre en la posición 2, a no ser que el nitrógeno imino o la posición 2 estén sustituidos (91) Aunque ambas reacciones involucren el mismo intermedio (la base conjugada del Imidazol), la yodización sigue los valores de las energías de localización y depende del estado de transición de la reacción con la remoción del protón como el paso determinante, mientras que

el acoplamiento diazo sigue el camino que predicen las densidades de carga (101).

La sustitución electrofílica de los grupos ácidos nitro y sulfónico ocurren en un medio fuertemente ácido e involucran el ataque al ácido conjugado del Imidazol - un sistema que exhibe una desactivación pronunciada. Los cálculos de densidad electrónica (102, 103, 104) predicen la sustitución que se encuentra experimentalmente en las posiciones 4 y 5. La acilación bajo las condiciones de Friedel-Crafts no se presenta en los Imidazoles.

Los efectos de sustitución siguen el patrón general de los derivados de benceno sustituidos en cuanto a que el nitro, ácido sulfónico, y los grupos carboxialquil desactivan el anillo para continuar la sustitución, mientras que los grupos de amino y metoxi fuertemente activados y los grupos metil y cloro tienen poco efecto. Ridd (105) hizo recientemente una revisión de las sustituciones electrofílicas de la quinolina, piridina e Imidazol.

1.4.4. ATAQUE NUCLEOFÍLICO

A. EN LOS ÁTOMOS DE CARBÓN DEL ANILLO

Entre las reacciones de este tipo se encuentran la sustitución de las sales de diazonio de Imidazol (106, 107), los halogenoimidazoles (108 - 111), imidazolonas (112) y varias otras reacciones dentro de las

que se incluye la metalación.

Los átomos de halógeno, particularmente de la posición 2 son reemplazables por grupos aminoalquil, alcoxil, hidróxido o grupos tiol.

Es una regla general que los grupos en la posición 5- del anillo de Imidazol se desplazan más fácilmente por nucleófilos, que aquellos en las posiciones 4- y 5 .

El desplazamiento nucleofílico del halógeno es más simple cuando se encuentra presente un sustituto atrayente de electrones.

Por ejemplo, el 4-nitro-5-bromimidazol reacciona con el ión sulfito para producir el ácido 4-nitro-5-sulfónico correspondiente (110).

Esta sustitución no se presenta con el cianuro como nucleófilo, ni con un grupo de carboxil, en lugar del grupo nitro (111).

Los grupos sulfo en el C-2 de los benzimidazoles se reemplazan por sustituyentes cloro (113), ciano (114), hidróxido (115, 116), y grupos de alquilamino (117); y los metililitio sustituyentes se pueden reemplazar por grupos amino (118) y grupos hidracino (119).

La metalación del 1-alkil- (o aralkil) imidazoles a bajas temperaturas con butilitio, produce 5-litioimidazoles (120), aunque también se pueden formar pequeñas cantidades de 5-litioimidazoles (121).

B. EN EL GRUPO NH

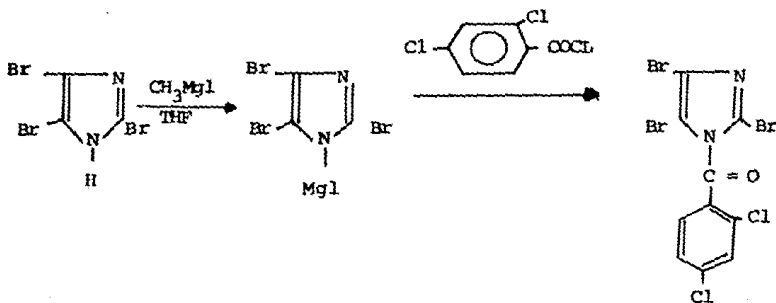
Las reacciones nucleofílicas de este tipo son resultado de la naturaleza débilmente ácida del nitrógeno " tipo pirrol " en el anillo de Imidazol.

Estas propiedades ácidas son ligeramente más pronunciadas que las del pirrol, dado el efecto inductivo del nitrógeno terciario.

Se forman sales con una variedad de metales (ejemplo : se forma una sal de plata poco soluble con el nitrato de plata amoniacal (122), y se producen sales de metales alcalinos como reacción con el metal en amoniaco líquido).

La presencia de substitutos despojadores de electrones aumenta la acidez (123).

Se forman reactivos de Grignard N-Imidazolados por la reacción con un haluro de alquilmagnesio, y se han usado; ejemplo : en la síntesis del 1-(2¹, 4¹-diclorobenzoil)-2,4,5-tribromaimidazol-9- (124).

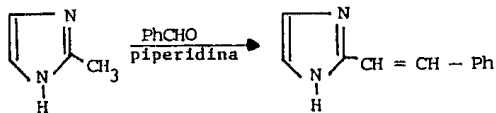


1.4.5 REACCIONES DE LOS SUSTITUTOS DE LOS -----ÁTOMOS DE CARBÓN DEL ANILLO-----

A. GRUPOS ALQUILO Y ARILO

Los metil substitutos en la posición 2, son activos debido a la deficiencia de electrones, pero los de las posiciones 4 y 5 actúan como si estuvieran adheridos a un anillo de benceno.

Por tanto, el 2-metilimidazol se condensa con el benzaldehído para formar el 2-estirilimidazol-10- (125).



-10-

Los alquil y aril substitutos (al igual que los bencilimidazoles) se oxidan por acción del permanganato a ácidos carboxílicos.

La oxidación de los metilimidazoles con bióxido de selenio sólo es útil en el caso de los bencilimidazoles para la síntesis de los aldehídos de imidazol (126).

Se ha estudiado la quimiluminiscencia de los imidazoles aril substituidos (127).

B. GRUPOS NITRO

Los grupos Nitro, que se introducen fácilmente al anillo de imidazol (128, 129, 130), se pueden reducir química o catalíticamente a grupos amino (131, 132).

Los nitro sustitutos facilitan el desplazamiento de los sustitutos de halógeno adyacentes (133); ejemplo: el grupo cloro del 5-cloro-4-nitrimidazol, se puede reemplazar por un grupo alquilmeroaptano, usando alquilmeroaptano de sodio y etóxido de sodio en etanol.

1.4.6 REACCIONES DE LOS SUSTITUTOS DE LOS ----- ÁTOMOS DE NITRÓGENO DEL ANILLO -----

Además de la utilización de los bencil sustitutos fácilmente removibles en los procedimientos sintéticos que crean 2-imidasoles sustituidos, quizá los avances más excitantes han surgido de las reacciones de los 1-acilimidazoles (imidazolidos) que son extremadamente reactivos en reacciones nucleofílicas como la hidrólisis y alcoholisis (12).

El uso de dichos compuestos como el N,N^1 -carbonil-diimidazol en síntesis de peptidación es ahora muy común.

El enlace de silicio-nitrógeno en los N -trimetilsilimidazoles es también extremadamente reactivo, tan reactivo que es atacado por los ésteres 2-halogenocarboxílicos.

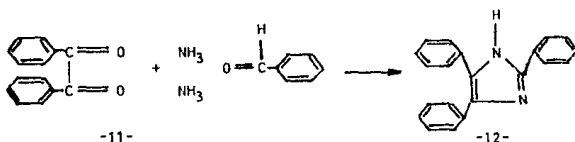
2.- PROCEDIMIENTOS DE SINTESIS DE LOS 2-ALQUILIMIDAZOLES

2.1 SÍNTESIS DE RADZISZEWSKI

La síntesis de Imidazoles que envuelve la condensación de un compuesto dicarbónico con un aldehído y amoníaco, fue descubierta casi simultáneamente por Japp (135) y Radziszewski (136).

El primer investigador reaccionó bencilo con p-hidroxibenzaldehído y amoníaco, y obtuvo 4,5-difenil-2-p-hidroxifenilimidazol; mientras el segundo preparó 2,4,5-trifenilimidazol (lofino)-12- por reacción del bencilo -11- con benzaldehído y amoníaco.

El método recibió el nombre de Radziszewski porque él lo extendió a la preparación



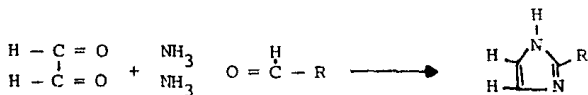
de Imidazoles simples y demostró su aplicabilidad general.

Radziszewski observó que la formación de Imidazol a partir del Glioxal y el amoníaco, como fue descubierta por Debus (137), podía proceder de una manera similar a la síntesis del lofino, la formación del Imidazol era debida a la interacción del amoníaco, Glioxal y formaldehído.

El formaldehído puede originar el desdoblamiento de el Glioxal bajo la influencia del amoniaco.

Para probar su hipótesis, Radziszewski reaccionó una mezcla de Glioxal y amoniaco con un número de aldehídos y aldehídos amoniacales, y obtuvo Imidazoles 2-sustituídos (138-141).

Los 2-sustituyentes en los Imidazoles son representativos de los aldehídos empleados. La síntesis de Radziszewski ha encontrado algunos usos en la preparación de Imidazoles 2-sustituídos (142-146).

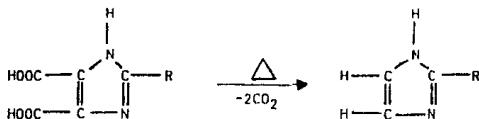


La condensación del Glioxal con amoniaco y acetaldehído, da como resultado la formación del 2-Metilimidazol.

2.2 FORMACIÓN A PARTIR DE ACIDOS IMIDAZOLCARBOXÍLICOS

Muchos Imidazoles 2-alkil y 2-aryl sustituidos pueden ser preparados a través de la descarboxilación de ácidos 4,5-imidazolcarboxílicos sustituidos, preparados de acuerdo al procedimiento de Maquenne (147). La descarboxilación puede ser efectuada por calentamiento de compuestos arriba de sus puntos de fusión, o por el reflujo de soluciones de anilina.

El procedimiento más conveniente para la preparación de Imidazoles involucra la descarboxilación de ácidos 4,5-imidasoldicarbóxicos, en presencia de óxido de cobre-cromo como catalizador (148-152).



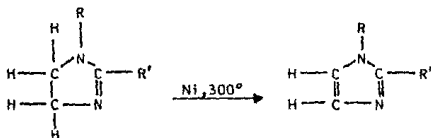
La descarboxilación del ácido 2-metil-4,5-imidasoldicarbóxico, obtenido mediante la reacción del dinitrato del ácido tartárico con amoníaco y acetaldehído, da como resultado el 2-metilimidazol (153).

2.3 FORMACIÓN A PARTIR DE 2-IMIDAZOLINAS

Las 2-Imidazolinás sirven como reactivos iniciales en la preparación de 1-mono- y 1,2-dialquilimidazoles (154).

La aromatización del anillo es efectuada por deshidrogenación con un catalizador de níquel en fase líquida a una temperatura de 300°C .

Este método, también excelente para la preparación de ciertos Imidazoles alquilados, no es aplicable en la preparación de Imidazoles más complejos, por las condiciones drásticas de proceso, utilizadas para llevar a cabo la deshidrogenación.

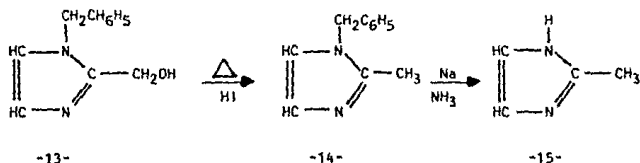


El 2-Metilimidazol se puede preparar por la deshidrogenación de la 2-Metilimidazolina obtenida a partir de etilen-diamina y de ácidos grasos, o derivados de ácidos grasos (nitrilos, ésteres, cloruros) (153).

2.4 FORMACIÓN A PARTIR DEL 1-BENCILIMIDAZOL

Se ha demostrado que ciertos Imidazoles con un grupo metilo en la posición 1, van a condensar con formaldehído para dar los 2-hidroximetilimidazoles (155).

Cuando el 1-bencilimidazol se calienta con un exceso de formaldehído acuoso, se obtiene 1-bencil-2-hidroximetilimidazol-13- con un rendimiento casi cuantitativo.



El grupo hidroximetilo colocado en la posición -2, se somete a reducción con ácido yodhídrico para dar el 1-bencil-2-metilimidazol-14- (156). Si este compuesto es disuelto con amoníaco líquido y se trata con sodio para remover el grupo bencilo según el método de du Vigneaud y Behrens (157), se obtiene el 2-metilimidazol. Se ha descubierto que en general los 1-bencilimidazoles son fácilmente desbencilables por el método de sodio-amoníaco líquido.

2.5 OTROS PROCEDIMIENTOS

Se conoce la forma de preparar el 2-Metilimidazol por la reacción de alfa-hidroacetonas como la acetoina, la benzoina, la furoina, con el acetaldehído en presencia de soluciones de acetato de cobre amoniacal. Este procedimiento logra generalmente buenos resultados con aldehídos inferiores; es decir, los que tienen hasta cuatro átomos de carbono (153), aunque, en ocasiones, suelen presentarse reacciones secundarias.

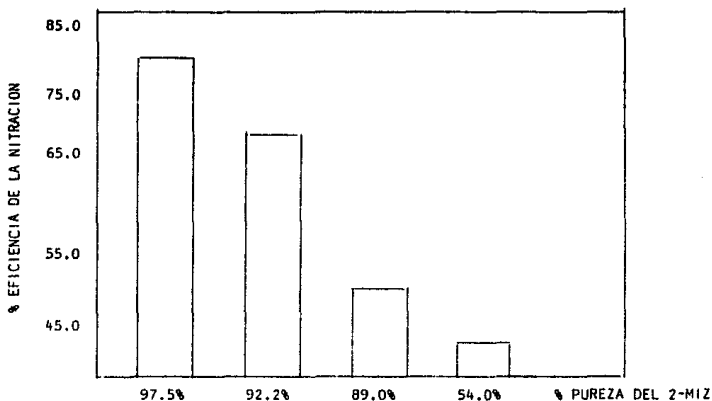
3.- EL 2-METILIMIDAZOL

3.1 GENERALIDADES DEL PRODUCTO

El 2-Metilimidazol (2-MIZ), es un polvo cristalino blanco, con ligera coloración marrón, empleado como tinte auxiliar para fibras acrílicas y espumas plásticas.

Su uso fundamental es como intermediario en la fabricación de fármacos antihelmínticos y antiambianos, siendo la materia prima básica en la fabricación del 2-metil-4(65)nitroimidazol.

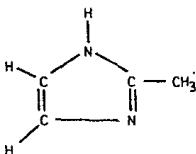
Su grado de pureza influye fuertemente en el rendimiento de la nitración, como se muestra en la siguiente gráfica :



FUENTE : INVESTIGACION DIRECTA BASF. (INFORMACION PROPORCIONADA AL CLIENTE PARA FINES DE EVALUACION).

3.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PRODUCTO

Nombre Químico	: 2-Metilimidazol
Nombre Comercial	: 2-Metil Imidazol o 2-Metilgloxalina
Peso Molecular	: 82.1
Fórmula Condensada	: $C_4H_6N_2$
Fórmula Desarrollada	:



Punto de Fusión °C	: 142-146
Punto de Ebullición °C	: 288°C
Solubilidad	: Muy soluble en agua y solventes orgánicos como la Acetona, Alcohol y Acido Acético.
Pureza	: Mayor al 98%

3.3 PROCESO DE FABRICACIÓN^a

3.3.1 MATERIAS PRIMAS

- Agua	250 lt.
- Glicolal (40%)	595 lt.
- Acetaldehído	234 Kg
- Amoníaco (28%)	800 lt.

Rendimiento : 250 Kg húmedos de 2-Metil-
imidazol.

3.3.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN

1. El Glicolal se añade al agua a temperatura ambiente.
2. Con agitación se añade el Acetaldehído, manteniendo una temperatura entre 50-10°C .

^a TECNOLOGIA PROPORCIONADA POR LA FIRMA F.I.S. (FABRICA ITALIANA SINTETICA).

3. *Enfriando con salmuera, se añade el amoniaco.*
4. *Después de 10 a 14 horas, la mezcla es destilada a 40-50°C y vaccto.*
5. *El producto obtenido se disuelve en agua y se inicia la cristalización.
Después de dos días, la mezcla es enviada a centrifugación.*
6. *Las aguas madres se destilan recuperando 50 Kg. de producto.*

3.4 EL 2-MIZ EN LA RUTA DE PRODUCCIÓN DEL METRONIDAZOL

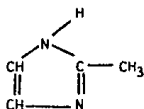
En la TABLA 1.1 se muestran algunos de los Nitroimidazoles más importantes.

El Metronizadol es un antiprotozoario efectivo; en México se consumen aproximadamente 108 T.P.A.

Sin embargo, es producido por Compañías Mexicanas que no están integradas a su materia prima básica, 2-Metilimidazol.

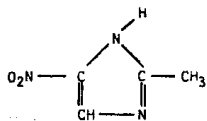
Los pasos para producir Metronizadol están resumidos como sigue :

GLIOXAL + ACETALDEHIDO + AMONIA



+ HNO₃

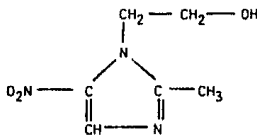
2-METILIMIDAZOL



+



NITROMETILIMIDAZOL



METRONIDAZOL

4.- DERIVADOS DEL 2-METILIMIDAZOL

4.1 NITROMETILIMIDAZOL

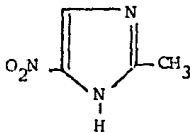
4.1.1 GENERALIDADES DEL PRODUCTO NITROMETILIMIDAZOL (N-MIZ)

El Nitro-Metil-Imidazol es un polvo blanco ligeramente amarillento, empleado como materia prima en la fabricación de Metronidazol y de otros medicamentos útiles para el tratamiento de la Trichomonidosis y de la amibidosis, tanto intestinal como hepática.

4.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PRODUCTO NITROMETILIMIDAZOL (N-MIZ)

Nombre Químico	: 2-Metil-4(o 5)-Nitroimidazol
Nombre Comercial	: Nitro-Metil-Imidazol
Peso Molecular	: 127.1
Fórmula Condensada	: $C_4H_5N_3O_2$

Fórmula Desarrollada :



Composición Porcentual : C = 37.79% N = 33.06% H = 3.69%

Punto de Fusión °C : 245-255°C

Humedad (Karl Fisher) : Inferior a 1%

Título con ac. Perclórico
co 0.1N : Superior al 95%

Residuo a la Ignición : Inferior a 1%

Solubilidad : Amoniaco
Hidróxidos Alcalinos

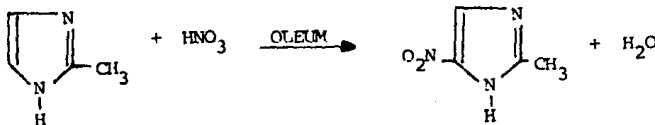
Identificación :

- a) *Produce coloración rojo-naranja mediante la reducción con :
Polvo de Zinc, Diaotación, copulación con Beta Naftol.*
- b) *Identificación en cromatografía de capa fina.*

4.1.3 PROCESO DE FABRICACIÓN^a

El producto se obtiene a partir de la reacción del 2-Metilimidazol con Acido Nítrico en presencia de oleum.

Reacción :



4.1.4 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

1. En un recipiente de reacción de acero inoxidable " A ", se cargan 670 Lts. de oleum, provenientes del tanque de almacenamiento y medidos con el instrumento de medición correspondiente. En el Tanque pasador \square se cargan 224 Lts. de Acido Nítrico Fumante, proveniente del tanque de almacenamiento y previamente medido.

^a TECNOLOGÍA PROPORCIONADA POR LA FIRMA F.I.S. (FABRICA ITALIANA SINTETICA).

En un segundo recipiente de reacción " B ", se cargan 428 Lts. de Acido Sulfúrico al 96%, proveniente del tanque de almacenamiento y previamente medido.

2. Bajo agitación se comienza a adicionar al reactor " A " el Acido Nítrico Fumante, manteniendo la temperatura en 50-60°C, circulando salmuera por la camisa del reactor.

Al unísono se adiciona en porciones de 27 Kg. hasta 300 Kg. de 2-Metilimidazol al reactor " B ", manteniendo la temperatura en 50-60°C mediante circulación de salmuera en la chaqueta del reactor. Una vez terminada la adición, el contenido del reactor " B " se transfiere al tanque pesador (D).

3. Bajo agitación se adiciona la solución de 2-Metilimidazol contenido en el tanque pesador (D) al reactor " A ", manteniendo la temperatura en 50-60°C, mediante una circulación de salmuera a través de la chaqueta del reactor.

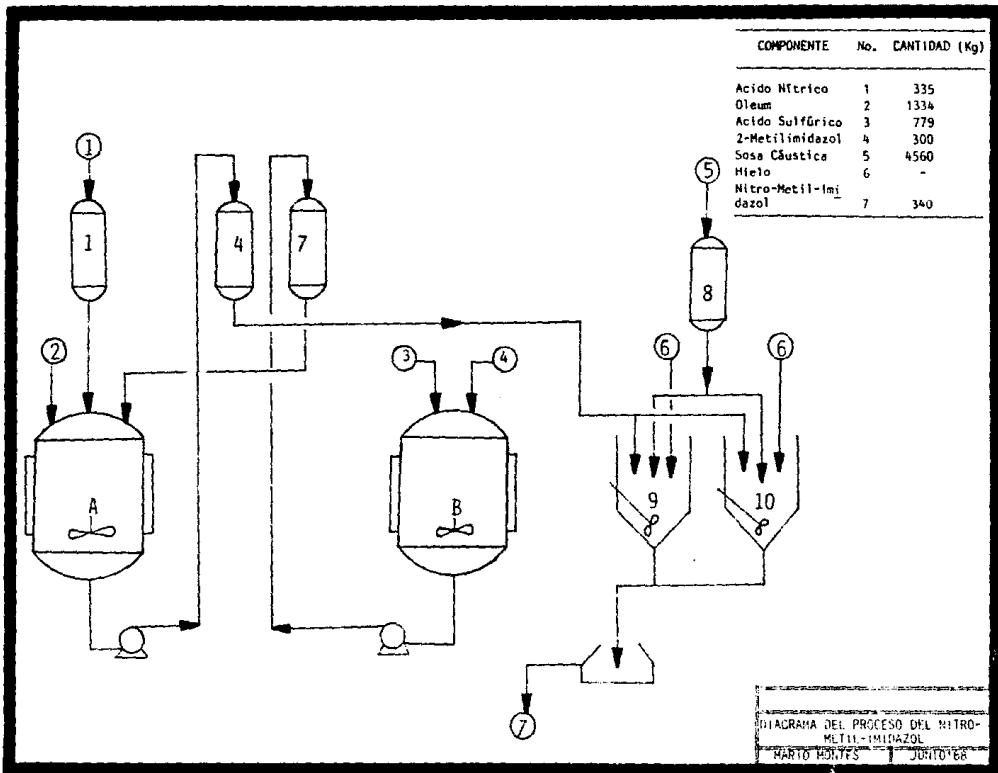
Una vez terminada la adición, se continúa agitando durante una hora y siempre manteniendo la temperatura en 50-60°C; en seguida se enfría mediante circulación de agua en la chaqueta del reactor a 40°C y se transfiere el contenido del reactor " A " mediante bombeo al tanque pesador (E).

4. En dos tanques de precipitación (9) y (10), se cargan de 3,000 a 3,500 Kg. de hielo y se inicia la adición de la solución del tanque pesador (4) en ambos tanques, teniendo precaución debido a los humos nitrosos generados y controlando la temperatura, de tal manera que no exceda de 5°C .

Terminada la operación anterior, se comienzan a adicionar 3,000 Lts. de sosa cáustica al 30%, la cual está contenida en el tanque pesador (8), manteniendo la temperatura en 40-45°C y terminando la adición cuando se alcance un pH de 2-2.5 .

Posteriormente, se centrifuga y se lava con agua durante 10 minutos a 25° C .

Se deja centrifugando durante 30 minutos, se descarga y se manda a secar.



4.2 M E T R O N I D A Z O L

4.2.1 GENERALIDADES DEL PRODUCTO METRONIDAZOL (MNZ)

El producto Metronidazol es un polvo cristalino de color blanco-cremoso e inodoro, de sabor amargo y ligeramente salino.

Se emplea en el tratamiento de la trichomoniasis y de la amibiasis, tanto intestinal como hepática.

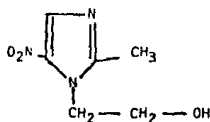
4.2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PRODUCTO METRONIDAZOL (MNZ)

Nombre Químico : 1-(2 hidroxietil)-2-Metil 5-Nitro-Imidazol.

Nombre Comercial : Metronidazol

Fórmula Condensada : $C_6H_9N_3O_3$

Fórmula Desarrollada :



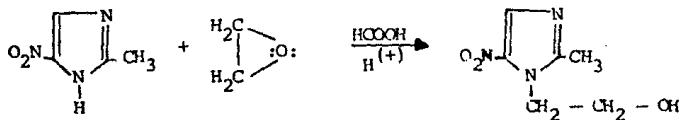
<i>Peso Molecular</i>	: 171.2
<i>Punto de Fusión °C</i>	: 159-162°C
<i>Humedad</i>	: No mayor de 0.5% a 105°C
<i>Título con HClO₄</i>	: No menor de 99% ni mayor de 101%
<i>Residuo a la Ignición</i>	: No mayor de 0.1%
<i>Solubilidad</i>	:
<i>Agua</i>	1:100 a 20°C
<i>Alcohol</i>	1:200
<i>Cloroformo</i>	1:250
<i>Eter</i>	Prácticamente Insoluble
<i>Identificación</i>	:

- a) *Picrato = Punto de Fusión 150°C*
- b) *Coloración : Naranja-rojizo, mediante reducción con polvo de Zinc y diazotación o copulación con Beta Naftol.*
- c) *Espectrofalométrico.*

4.2.3 PROCESO DE FABRICACIÓN^a

El Metronidazol se obtiene haciendo reaccionar el Nitro-Metil-Imidazol con óxido de etileno en presencia de ácido Fórmico.

Reacciones :



4.2.4 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

1. En un recipiente de reacción (□) se cargan 1,500 Lts. de ácido Fórmico al 85%, bajo agitación y en seguida se adicionan 165 Kg de Nitro-Metil-Imidazol, se adiciona Nitrógeno hasta alcanzar una atmósfera de presión (1.03 Kg/cm²), se desfoga el Nitrógeno, terminando el desfogue cuando la presión alcance un valor de 0.1 atm. (0.103 Kg/cm² o 1.46 lb/in²). Posteriormente se adiciona el óxido de etileno (300 Kg), calentando al mismo tiempo con vapor hasta que la presión sea de 1.3

^a TECNOLOGIA PROPORCIONADA POR LA FIRMA F.I.S. (FABRICA ITALIANA SINTETICA).

atm. (1.4 Kg/cm² o 19 lb/in²). En este punto deberá cortarse el vapor.

La reacción comienza cuando la temperatura del reactor ha superado los 25°C. En éste ocurre un enfriamiento y por lo tanto, deberá tenerse cuidado de que la temperatura no baje de 20°C, empleando vapor para tales fines.

Cuando la temperatura de reacción ha llegado a 50°C, se enfría con agua. Una vez terminada la evaporación, se mantiene bajo agitación y recirculación durante una hora.

2. Enseguida se procede a efectuar la destilación al vacío para recuperar el ácido fórmico, teniendo cuidado que la temperatura no pase de 60°C.

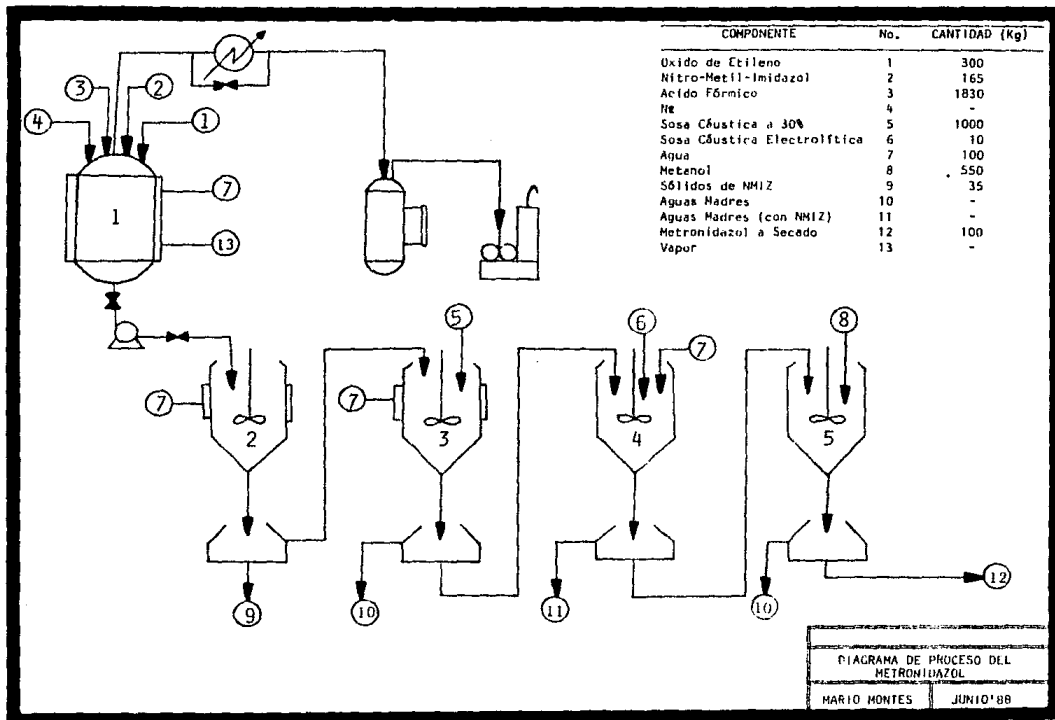
La destilación se continúa hasta que no destile más ácido fórmico a 55°C.

3. El residuo de la destilación se transfiere a un segundo recipiente (2), manteniéndose bajo agitación y circulando agua en la chaqueta durante un período de cuatro horas, con el fin de cristalizar el Nitro-Metil-Imidazol que permaneció sin reaccionar; posteriormente se procede a centrifugar la solución y haciendo un lavado final con agua, separando de esta manera el Nitro-Metil-Imidazol del líquido.

4. La solución se transfiere a un tercer recipiente (C), donde bajo agitación y circulación de agua a través de la chaqueta, se procede a precipitar la solución con sosa cáustica hasta alcanzar un PH de 8 .
Antes de centrifugar deberá esperarse hasta que el PH sea estable. Una vez comprobado lo anterior, se centrifuga y se descarga. (150 Kg aproximadamente).

5. El producto así obtenido se suspende en agua destilada en otro recipiente (D), empleando la mínima cantidad posible cuantitativamente (100 Lts. aproximadamente); seguidamente se adicionan 10 litros de sosa cáustica electrolítica, y, se centrifuga velozmente durante dos minutos exactamente.
Se hace un pequeño lavado, recogiendo siempre las aguas madres, después se lava con agua hasta el punto Neutro. (Obteniéndose 110 Kg de producto aproximadamente).

6. Una vez efectuada la operación anterior, se procede a recrystallizar el producto en otro recipiente (E) en metanol, relación 1:5 en pesos y enseguida se centrifuga y se seca, obteniéndose aproximadamente 100 Kg de producto seco.
Las aguas madres procedentes del paso 4.1.5, deben tratarse inmediatamente con ácido clorhídrico hasta alcanzar un pH de 4, con el objeto de recuperar el resto del Nitro-Metil-Imidazol.



4.2.5 FÁRMACOS QUE CONTIENEN METRONIDAZOL (MNZ)

<u>NOMBRE COMERCIAL</u>	<u>SUSTANCIA ACTIVA</u>	<u>LABORATORIO</u>
Amebidal	250 mg.	Brulvart, S.A.
Amiber	500 mg.	Lab. Berzelius, S.A.
Amiyodazol	400 mg.	Rep. e Inv. Médicos, S.A.
Amizol	250 mg.	Bioq. Ind. Puebla.
Amoecol Plus	375 mg.	Lab. Kriya, S.A.
Antral	400 mg.	Lab. Carnot.
Arsan	250 mg.	Lab. Marcel, S.A.
Britimidazol	250 mg. 6500 mg.	Bitel, S.A.
Dinazol	500 mg.	Hewit Ind. S.A.
Espansantial	400 mg.	Lab. Carnot.
Fartrición	500 mg.	Lab. Farcobal, S.A.
Fedal-Nidazol	250 mg. 6500 mg.	Lab. Fedal, S.A.
Flagenase	250 mg. 6500 mg.	Lab. Liomont, S.A.
Flagyl	250 mg. 6500 mg.	Lab. Rhodia, S.A.
Flamebin	250 mg. 6500 mg.	Lab. Infan, S.A.
Giátricol	250 mg. 6500 mg.	Lab. Queralt Mir, S.A.
Kolpotricom	500 mg.	Index de Mex., S.A.
Labitrix	250 mg.	Lab. Bioquímico Mex.
Madecassol " C "	300 mg.	Lab. Queralt Mir, S.A.
Medizol	250 mg.	Medimport, S.A.
Messeldazol	400 mg.	Lab. Messel, S.A.
Metodine	250 mg.	Searle de Mex., S.A.
Metromib	250 mg.	Estab. Grey, S.A.
Metrizol Entérico	400 mg.	MD. Farmacéutica.

NOMBRE COMERCIALSUSTANCIA ACTIVALABORATORIO

Metro-Ander	250 mg. 6500 mg.	Anderson de Mex., S.A.
Metrodiyod	250 mg.	Serral, S.A.
Metrofur	500 mg.	Lab. Queralt Mir, S.A.
Metro intestonar	250 mg.	Sandoz de México.
Metronidazol Valdecasas	250 mg. 6400 mg.	Lab. Valdecasas, S.A.
Metroviform	250 mg.	Pharmacos Ezacta, S.A.
Milezzol	250 mg. 6500 mg.	Randall Ph. Mex., S.A.
Moredazol	250 mg.	Wayne, S.A.
Nidrozol	250 mg. 6500 mg.	Lab. Fuster y S.A.
Nitrobas	250 mg.	Chinoín, S.A.
Nitroder	250 mg.	Farmacéuticos Duphar.
Retofar	500 mg.	Recordati de Mex.
Rodogyl	125 mg.	Rhodia Mexicana, S.A.
Rolamin	250 mg.	Prod. Farmacéuticos.
Selegil	250 mg.	Lab. Diba, S.A.
Studazol	250 mg.	Stugard de Mex, S.A.
Tricochem	250 mg.	Lab. Chemia, S.A.
Tricocym	250 mg. 6500 mg.	Ronti de Mex, S.A.
Triconima	250 mg. 6500 mg.	Ind. Med. América.
Trigisol	250 mg.	Rigsa laboratorios.
Trilaam	500 mg.	Lab. Vivant, S.A.
Tri vial	250 mg. 6400 mg.	Productos Mavi, S.A.
Vagitrol	500 mg.	Syntex, S.A.
Vatrix	250 mg.	Lab. Dr. Zapata.
Vertisal	125 mg. 6400 mg.	Lab. Silanes, S.A.
Viocase	250 mg.	Lab. Pediatría, S.A.
Volmit	500 mg.	Helber de México.

FUENTE : P.M.M. (PHARMACEUTICAL MARKETING MEXICO).

4.3 BENZOILMETRONIDAZOL

4.3.1 GENERALIDADES DEL PRODUCTO BENZOILMETRONIDAZOL (BZ-MNZ)

El Benzoilmtronidazol es un polvo cristalino color blanco o crema. Se usa en la Industria Farmacéutica como trichomonocida y antiamibiano.

4.3.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PRODUCTO BENZOILMETRONIDAZOL (BZ-MNZ)

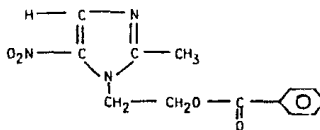
Nombre Químico : 1-(benzoiloxietil) 2-metil
5-nitromidazol

Nombre Comercial : Benzoilmtronidazol

Peso Molecular : 276.26

Fórmula Condensada : $C_{13}H_{13}N_3O_4$

Fórmula Desarrollada :



Punto de Fusión : 98-102°C

Soluble : *Acido Acético*
Solventes Orgánicos
Agua

4.3.3 FÁRMACOS QUE CONTIENEN BENZOILMETRONIDAZOL
(BZ-MNZ)

<u>NOMBRE COMERCIAL</u>	<u>SUSTANCIA ACTIVA</u>	<u>L A B O R A T O R I O</u>
Antral Pediátrico Susp.	40 mg/ml.	Lab. Carnot.
Fagizol Susp.	40 mg/ml.	Farm. Continentales.
Fedal Nidazol Susp.	40 mg/ml.	Lab. Fedal.
Flagyl Susp.	40 mg/ml.	Lab. Rhodia.
Framebin Susp.	40 mg/ml.	Lab. Infán.
Gratricol Susp.	40 mg/ml.	Lab. Queralt Mir.
Medizol Susp.	40 mg/ml.	Medimpost, S.A.
Metodine Susp.	40 mg/ml.	Searle de Méx., S.A.
Metramib Susp.	40 mg/ml.	Establecimientos Grey.
Metro-Ander Susp.	40 mg/ml.	Establecimientos Grey.
Metrodiyod Susp.	40 mg/ml.	Serral, S.A.
Metronidazol Valdecasas Susp.	40 mg/ml.	Lab. Valdecasas.
Milezzol Susp.	40 mg/ml.	Randall Ph. de Méx.
Moredazol Susp.	40 mg/ml.	Wayne, S.A.
Nitroder Susp.	40 mg/ml.	Farmacéuticos Dephar.
Retofar Susp.	40 mg/ml.	Recoidati de Méx.
Selegil Susp.	40 mg/ml.	Lab. Diba, S.A.
Studazol Susp.	40 mg/ml.	Stugart de Méx.
Tricocym Susp.	40 mg/ml.	Rontí de Méx., S.A.
Viocase Susp.	40 mg/ml.	Lab. Pediatría, S.A.
Volmit Susp.	40 mg/ml.	Helber de Méx., S.A.

NOTA : EL BENZOILMETRONIDAZOL ES USADO COMO EQUIVALENTE DEL METRONIDAZOL.
SE USA ÚNICAMENTE EN FORMA DE SUSPENSIÓN, 40 mg. DE BENZOILMETRONIDAZOL, EQUIVA
LEN A 25 mg. DE METRONIDAZOL.

FUENTE: PMM (PHARMACEUTICAL MARKETING MEXICO).

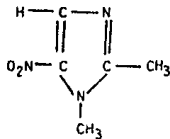
4.4 D I M E T R I D A Z O L

4.4.1 GENERALIDADES DEL PRODUCTO --- DIMETRIDAZOL (EMTRYL) ---

*El Dimetridazol es un polvo cristalino color crema.
Se usa en la Industria Veterinaria como agente antiinfeccioso.*

4.4.2 C A R A C T E R Í S T I C A S F Í S I C A S Y Q U Í M I C A S D E L --- PRODUCTO DIMETRIDAZOL (EMTRYL) ---

<i>Nombre Químico</i>	:	<i>1,2 dimetil-5 nitroimidazol</i>
<i>Nombre Comercial</i>	:	<i>Emtryl</i>
<i>Peso Molecular</i>	:	<i>141</i>
<i>Fórmula Condensada</i>	:	<i>C₃H₇N₃O₂</i>
<i>Fórmula Desarrollada</i>	:	



<i>Punto de Fusión</i>	:	<i>Mayor a 200°C</i>
------------------------	---	----------------------

4.4.3 FÁRMACOS QUE CONTIENEN DIMETRIDAZOL
(EMTRYL)

<u>NOMBRE COMERCIAL</u>	<u>SUSTANCIA ACTIVA</u>	<u>L A B O R A T O R I O</u>
Amifur Cerdos	250 g/kg.	Norwich Pharmacal Co.
Emtryl	125 g/kg.	Rhodia Mexicana.
Emtrymix	200 g/kg.	Rhodia Mexicana.
Entrovil	125 g/kg.	Rhodia Mexicana.
Dimesal	250 g/kg.	Salysbury, S.A.
Oxidiar	0.4 g.	Rhodia Mexicana.
Pabizol	200 g/kg.	Prod. Agrop. Básicos.
Tridazol	400 g/kg.	Lab. Trianon.

FUENTE : PRONTUARIO DE ESPECIALIDADES VETERINARIAS.

4.5 TINIDAZOL

4.5.1 GENERALIDADES DEL PRODUCTO TINIDAZOL (FASIGYN)

*El Tinidazol es un polvo cristalino crema o amarillento.
Se usa en la Industria Farmacéutica como trichomonocida, antiamebiano
y antimicrobiano de anaerobios.*

4.5.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PRODUCTO TINIDAZOL (FASIGYN)

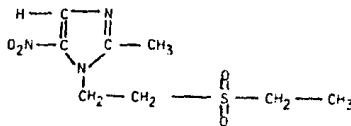
Nombre Químico : 1-(2-etilsulfonyl) etil
2metil 5nitroimidazol

Nombre Comercial : Fasigyn

Peso Molecular : 247.28

Fórmula Condensada : $C_8H_{13}N_3O_4S$

Fórmula Desarrollada :



Punto de Fusión : 127°C

Soluble : Metanol

4.5.3 FÁRMACOS QUE CONTIENEN TINIDAZOL

 (FASIGYN)

<u>NOMBRE COMERCIAL</u>	<u>SUSTANCIA ACTIVA</u>	<u>LABORATORIO</u>
Ametín	500 mg.	Ind. Farm. Andromaco.
Ametricid	500 mg.	Lab. Laif, S.A.
Amitrizol	500 mg.	Quím. y Farmacia, S.A.
Estoxyn-T	500 mg.	Armour, S.A.
Fasigyn	150 mg.	Pfizer, S.A.
Finidazol	500 mg.	Lab. Carnot, S.A.
Mebeciclol	300 mg.	Lab. Columbia.
Tinidex	500 mg.	Rober. de Méx.
Trinigyn	500 mg.	Farm. Lakeside.

FUENTE : PHM (PHARMACEUTICAL MARKETING MEXICO).

BIBLIOGRAFIA CAPITULO I

- 1 K. Hofmann, in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" (A. Weissberger, ed.) Imidazole and Derivatives, Part 1. Interscience, New York, 1953.
- 2 E.S. Schipper and A.R. Day, in "Heterocyclic Compounds" (R.C. Elderfield, ed.) Vol. 5, p. 194. Wiley, New York, 1957.
- 3 A.F. Pozharskii, A.D. Garnovskii, and A.M. Simonov, Usp. Khim. 35, 261 (1966); Russ. Chem. Rev. 35, 122 (1966).
- 4 J. D. Loudon, in "Chemistry of Carbon Compounds" (E.H. Rodd, ed.), Vol. 4A, P. 286 Elsevier, Amsterdam, 1957.
- 5 A. Albert, "Heterocyclic Chemistry". Athlone Press, London, 1959.
- 6 R. Acheson, "Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds", 2nd. ed. Wiley, New York, 1967.
- 7 F. Möller, in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyls, ed.), Vol. II, Part I, p. 9. Thieme, Stuttgart, 1957.
- 8 M.H. Palmer, "The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds". Edward Arnold, London, 1967.
- 9 A.R. Katritzky and J.M. Lagowski, "The Principles of Heterocyclic Chemistry". Methuen, London, 1967.
- 10 J. Ridd, in "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry" (A.R. Katritzky, ed.) Vol. 1, p. 109 Academic Press, New York, 1963.
- 11 K. Takemoto, Kagaku (Kyoto) 23,436,518 (1968); Chem. Abstr. 69,96515, 96518 (1968)
- 12 H.A. Staab and W. Rohr, in "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry". (W. Foerst, ed.). Vol. 5, p. 61 Academic Press, New York, 1968.
- 13 E.A. Barnard and W.D. Stein, Advan. Enzymol. 20,51 (1958).
- 14 J. Wright, Chem. Rev. 48,397 (1951).
- 15 A.R. Day, Trans. N.Y. Acad. Sci. 20,3 (1957).
- 16 S.E. Severin, Usp. Sovrem. Biol. 59,165 (1965); Chem. Abstr. 63,6177 (1965).
- 17 M.R. Grimmett, Rev. Pure Appl. Chem. 15,101 (1965).
- 18 I. Jezo, Listy Cukrovar. 82,259 (1966); Chem. Abstr. 67,3201 (1967).
- 19 L.B. Townsend, Chem. Rev. 67,533 (1967).
- 20 S.E. Severin, Usp. Sovrem. Biol. 64,181 (1967); Chem. Abstr. 68,26857 (1968).
- 21 D.B. Melville, Vitamins Hormones 17,156 (1959).
- 22 M.R. Grimmett, Adv. Heterocycl. Chem. 12,103 (1970).
- 23 C.A. Matuszyc and A. J. Matuszyc, J. Chem. Educ. 53,280 (1976).
- 24 M.R. Grimmett, in "Methodicum Chemicum" (J. Falbe, ed.), Vol. 4, Sect. 6.2.1, p. 242 Thieme, Stuttgart, 1980.
- 25 M.R. Grimmett, Encicl. Chim. 4,413 (1979).
- 26 K. Schofield, M.R. Grimmett, and B.R.T. Keene, "Heteroaromatic Nitrogen Compounds the Azoles" Cambridge Univ. Press, London and New York, 1976.
- 27 M.R. Grimmett, Compr. Org. Chem. 4,357 (1979).

- 28 M.R. Grimmett, *Org. Chem. Ser. One* 4,55 (1973); *Ser. Two* 4,51 (1975).
- 29 Various authors, in "Specialist Periodical Reports, Aromatic and Heteroaromatic Chemistry" (C. W. Bird and G.W.H. Cheeseman, eds.), Vols. 1-6. Chemical Society, London, 1973-1978.
- 30 M.R. Grimmett, *Adv. Heterocycl. Chem.* 27,241 (1980).
- 31 Debus, H., *Ann.* 107,199 (1858).
- 32 Hantzsch, A., *Ibid.* 249,1 (1888).
- 33 W. Hückel, J. Datow, and E. Simmersbach, *Z. Phys. Chem.* 186A, 129 (1940); *Chem. Abstr.* 35,1688 (1941).
- 34 O.A. Osipov, A.M. Simonov, V. I. Minkin, and A.D. Garnovskii, *Tr. Soreshch. po Fiz. Metodam Issled. Org. Soedin. i Khim. Protseessov, Akad. Nauk Kirg. SSR Inst. Organ. Khim. Frunze*, 1962 61 (1964); *Chem. Abstr.* 62,3494 (1965).
- 35 V.I. Minkin, O.A. Osipov, A.D. Garnovskii, and A.M. Simonov, *Zh. Fiz. Khim.* 36,469 (1962); *Russ. J. Phys. Chem.* 36,245 (1962).
- 36 K.A. Jensen and A. Friediger, *Kgl. Danske Videnskab, Salskab. Mat.-Fys. Medd.* 20,1 (1943); *Chem. Abstr.* 39,2068 (1945).
- 37 O.A. Osipov, A.M. Simonov, V.I. Minkin, and A.D. Garnovskii, *Zh. Fiz. Khim.* 36,1466 (1962); *Russ. J. Phys. Chem.* 36,784 (1962).
- 38 A.F. Pozharskii and A.M. Simonov, *Zh. Obshch. Khim.* 34,224 (1964); *Chem. Abstr.* 60,10517 (1964).
- 39 L.M. Sitkina, A.F. Pozharskii, and A.M. Simonov, *Zh. Obshch. Khim.* 37,2215 (1967) *Chem. Abstr.* 68,113920 (1968).
- 40 J.H. Griffiths, A. Wardley, V.E. Williams, N.L. Owen, and J. Sheridan, *Nature* 216,1301 (1967).
- 41 W. Hückel and W. Jahneutz, *Ber.* B74, 652 (1941)
- 42 K.A. Jensen and A. Friediger, *Kgl. Danske Videnskab, Salskab. Math.-Fys. Medd.* 20,1 (1943); *Chem. Abstr.* 39,2069 (1945).
- 43 S.B. Bulgarevich, V.S. Bolotnikov, V.N. Sheinker, O.A. Osipov, and A.D. Garnovskii, *J. Org. Chem. USSR* 12,191 (1976).
- 44 S.B. Bulgarevich, V.N. Sheinker, A.D. Garnovskii, and A.S. Kuzharov. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transt)* 44,1957 (1974).
- 45 S.B. Bulgarevich, V.N. Sheinker, O.A. Osipov, A.D. Garnovskii, R.I. Nikitina, and D. Y. Movshovich. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transt.)* 44,1961 (1974).
- 46 Yu. V. Kolodyazhnyi, A.D. Garnovskii, S.V. Serbina, O.A. Osipov, B.S. Tanasichuk, L.T. Rezepova, and S.V. Yartseva. *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transt)* 6,759 (1970).
- 47 J.P. Fayet, M.C. Vertut, P. Mauret, R.M. Claramunt, and J. Elguero. *Rev. Roum. Chim.* 22,471 (1977).
- 48 A.F. Pozharskii, L.M. Sitkina, A.M. Simonov, and T.N. Chegolya. *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transt.)* 6,194 (1970).
- 49 G.J. Visser and A. Vos. *Acta Crystallogr. Sect. B*27,1802 (1971).
- 50 I. Bennett, A.G.H. Davidson, M.M. Harding, and I. Morelle, *Acta Crystallogr., Sect B*26,1722 (1970).
- 51 F.P. van Remoortere and F.P. Boer. *J. Chem. Soc.* B976 (1971).
- 52 G.P. Jones and P.J. Pauling. *J.C. Soc. Perkin II*.34 (1976).
- 53 A.C. Veronese, G. Zanotti, and A. Del Pra, *J.C.S., Chem. Ber.* 105,1865 (1972).
- 54 P. Haake and L.P. Bausher, *J. Phys. Chem.* 72,2213 (1968).
- 55 Weidenhagen, R., Herrmann, R. and Wegner, H., *ibid* 70,570 (1973).

- 56 Bernhauer, K., and Hoffmann. R. J. prakt. Chem. (2) 149,321 (1937).
- 57 Windaus, A., and Knoop. F. Ber. 38,1166 (1905).
- 58 S. Martinez Carrera, Acta Cryst. 20,783 (1966); Chem. Abstr. 65,4762 (1966).
- 59 C. Will, Nature 198,575 (1963).
- 60 H. Zimmermann, Ann. 612,193 (1958); Chem. Abstr. 52,10683 (1958).
- 61 A.F. Bedford, P.B. Edmondson, and C.T. Mortimer, J. Chem. Soc. 2927 (1962).
- 62 H. Zimmermann, and H. Giesenfelder, Z. Elektrochem., 65,368 (1961); Chem. Abstr. 55,21783 (1961).
- 63 H. Zimmermann, Z. Elektrochem. 63,601,608 (1959); Chem. Abstr. 53,21023, 21163 (1959).
- 64 L.S. Efros and B.A. Porai-Koshits, Zh. Obshch. Khim. 23,697 (1953); Chem. Abstr. 48,7603 (1954).
- 65 W. Otting, Chem. Ber. 89,2887 (1956).
- 66 N. Joop and H. Zimmermann, Z. Elektrochem. 66,541 (1962); Chem. Abstr. 57,13323 (1962).
- 67 H. Zimmermann, Z. Elektrochem. 65,821 (1961); Chem. Abstr. 57,9230 (1962).
- 68 H.A. Staab and A. Mannsehreck, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 2,216 (1963).
- 69 J. Brickmann and H. Zimmermann, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 70,521 (1966); Chem. Abstr. 65,6321 (1966).
- 70 H.A. Staab and A. Mannsehreck, Tetrahedron Letters 913 (1962).
- 71 J.H. Ridd and B.V. Smith, J. Chem. Soc. 1363 (1960).
- 72 A. Novelli and A. de Santis, Biol. Soc. Quim. Peru 33,111 (1967); Chem. Abstr. 69,36032 (1968).
- 73 F. Asinger and H. Offermanns, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 6,907 (1967).
- 74 D. O'Sullivan, Spectrochim. Acta 16,764 (1960).
- 75 N. Joop and H. Zimmermann, Z. elektrochem. 66,440 (1962); Chem. Abstr. 57,10681 (1962).
- 76 C. Geisler, J. Fruwert, and A. Fuennecke, Z. Physik. Chem. 41,49 (1964); Chem. Abstr. 61,6892 (1964).
- 77 A.N. Nesmeyanov, D.N. Kravtsov, A.P. Zhukov, P.M. Koechergin, and G.K. Semin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 179,102 (1968); Chem. Abstr. 69,82162 (1968).
- 78 W. Langenbeck, J. Prakt. Chem. 119,77 (1928); Chem. Abstr. 22,2356 (1928).
- 79 W. Treibs, Naturwissenschaften 49,13 (1962); Chem. Abstr. 57,9640 (1962).
- 80 N.B. Vinogradova and N.V. Khromov-Borisov, Zh. Obshch. Khim. 31,1476 (1961); Chem. Abstr. 55,23502 (1961).
- 81 L.S. Efros, N.V. Khromov-Borisov, L.R. Davidenko, and M.M. Nedel, Zh. Obshch. Khim. 26,455 (1956); Chem. Abstr. 50,13881 (1956).
- 82 H. v Euler, H. Hasselquist, and D. Heidenberger, Arkiv Kemi. 14,419 (1958); Chem. Abstr. 54,12156 (1960).
- 83 H. Schubert, E. Hagen, and G. Lehmann, J. Prakt. Chem. 17,173 (1962); Chem. Abstr. 58,2445 (1963).
- 84 H. Schubert and L. Selisko, J. Prakt. Chem. 16,1 (1962); Chem. Abstr. 58,1329 (1963).
- 85 H. Schubert and S. Hofmann, J. Prakt. Chem. 7,119 (1958); Chem. Abstr. 53,15061 (1959).

- 86 H. Schubert and H. Fritsche, *J. Prakt. Chem.* 7,207 (1958); *Chem. Abstr.* 53,15062 (1959).
- 87 R.S. Hanlick and W.F. Bruce, U.S. Patent 2,750,379 (1956); *Chem. Abstr.* 51,2054 (1957).
- 88 C.L. Sehmir and L.A. Cohen, *Biochemistry* 4,533 (1965).
- 89 M. Gelus and J.M. Bonnier, *J. Chim. Phys.* 65,253 (1968).
- 90 M.W. Austin, J.R. Blakborow, J.H. Ridd, and B.V. Smith, *J. Chem. Soc.* 1051 (1965)
- 91 A. Grimison and J.H. Ridd, *Proc. Chem. Soc.* 256 (1958).
- 92 R.C. Fargher and F.L. Pyman, *J. Chem. Soc.* 217 (1919).
- 93 J.B. Milstien and T.H. Fife, *J. Am. Chem. Soc.* 96,2164 (1968).
- 94 R.W. Hay and R.J. Trethewey, *Australian J. Chem.* 21,109 (1969).
- 95 R.D. Brown, H.C. Duffin, J.C. Maynard, and J.H. Ridd, *H. Chem. Soc.* 3937 (1953).
- 96 J.H. Ridd, *J. Chem. Soc.* 1238 (1955).
- 97 A. Grimison and J.H. Ridd, *J. Chem. Soc.* 3019 (1959).
- 98 J.D. Vaughan, D.G. Lambert, and V.L. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* 86,2857 (1964).
- 99 I. Schutte, P.P. Kluit, and E. Havinga, *Tetrahedron Suppl.* 7,295 (1966).
- 100 H. Baumgaertel and H. Zimmermann, *Z. Naturforsch.* 18b,406 (1963); *Chem. Abstr.* 59,6382 (1963).
- 101 J.M. Basset and R.D. Brown, *J. Chem. Soc.* 2701 (1954).
- 102 R.D. Brown and M.L. Heffernan, *Australian J. Chem.* 12,543 (1959).
- 103 W. Adam and A. Grimison, *Tetrahedron* 22,835 (1966).
- 104 W. Adam and A. Grimison, and G. Rodriguez, *Tetrahedron* 23,2513 (1967).
- 105 J.H. Ridd, *Z. Chem.* 8,201 (1968).
- 106 G.C. Lancini and E. Lazzari, *Experientia* 21,83 (1965); *Chem. Abstr.* 62,9121 (1965)
- 107 A.C. Beaman, W. Tautz, T. Gabriel, and R. Duschinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 87,389 (1965).
- 108 A.W. Lutz and S. De Lorenzo, *J. Heterocycl. Chem.* 4,399 (1967).
- 109 A. Ricci and P. Vivarelli, *J. Chem. Soc.* B1280 (1968).
- 110 I.E. Balaban and F.L. Pyman, *H. Chem. Soc.* 1564 (1924).
- 111 I.E. Balaban, *J. Chem. Soc.* 2423 (1932).
- 112 J.L. Imbach, R. Jacquier, and A. Romani, *J. Heterocycl. Chem.* 4,451 (1967).
- 113 H. Balli and F. Kersting, *Ann. Chem.* 647,1 (1961); *Chem. Abstr.* 56,10133 (1962).
- 114 W. Zerweck, H. Salkowski, and W. Kunze, *German Patent* 613,067 (1935); *Chem. Abstr.* 29,5461 (1935).
- 115 I.G. Farbenind, A.G. French Patent 779,282 (1935); *Chem. Abstr.* 29,4774 (1935).
- 116 E. Herdieckerhoff and E. Tschunkur, *German Patent* 615,131 (1935); *Chem. Abstr.* 29,6250 (1935).
- 117 E. Herdieckerhoff, W. Zerweck, and H. Salkowski, *German Patent* 617,544 (1935); *Chem. Abstr.* 30,734 (1936).
- 118 D.J. Brown, *J. Chem. Soc.* 1974 (1958).
- 119 N.P. Bednyagina, I.N. Getsova, and I. Ya. Postovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 32,3015 (1962); *Chem. Abstr.* 58,9050 (1963).

- 120 A.M. Roe, *J. Chem. Soc.* 2195 (1963).
- 121 D.A. Shirley and P.W. Alley, *J. Am. Chem. Soc.* 79,4922 (1957).
- 122 H. Gieseemann, H. Lettau, and H.C. Mannsfeldt, *Chem. Ber.* 93,570 (1960).
- 123 D.D. Perrin, *J. Chem. Soc.* 5590 (1965).
- 124 Boots Pure Drug Co. Ltd., Netherlands Patent, 6,609,596 (1967); *Chem. Abstr.* ___ 67,64398 (1967).
- 125 W.E. Erner and H.A. Green, U.S. Patent 3,050,520 (1960); *Chem. Abstr.* 57,15120 (1963).
- 126 H. Schubert and G. Böhme, *Wiss. Z. Martin Luther Univ.* 8,1037 (1959); *Chem. Abstr.* 55,12389 (1961).
- 127 E.H. White and M.J. C. Harding, *Photochem. Photobiol.* 4,1129 (1965); *Chem. Abstr.* 64,14065 (1966).
- 128 J.E. Stambaugh and R. W. Manthei, *J. Chromatog.* 31,128 (1967).
- 129 K. Butler, H.L. Howes, J.E. Lynch, and D.K. Pirie, *J. Med. Chem.* 10,691 (1967).
- 130 M. Hoffer, U.S. Patent 3,341,548 (1967); *Chem. Abstr.* 68,105198 (1968).
- 131 P. Beak, J.L. Miesel, and W.R. Messer, *Tetrahedron Letters* 5315 (1967).
- 132 C. Hunter and J.A. Nelson, *Can. J. Res.* 19B,296 (1941); *Chem. Abstr.* 36,1321 (1942).
- 133 H. Schubert, H. Simon, and A. Jumar, *Z. Chem.* 8,62 (1968); *Chem. Abstr.* 68,95760 (1968).
- 134 L. Birkofer, P. Richter, and A. Ritter, *Ber.* 93,2804 (1960).
- 135 Japp, F.R., and Robinson, H.H., *Ber.* 15,1268 (1882).
- 136 Radziszewski, B., *ibid.* 15,1493 (1882).
- 137 Debus, H., *Ann.* 107,199 (1858).
- 138 Radziszewski, B., *Ber.* 15,2706 (1882).
- 139 Behrend, R., and Schmitz, J. *Ann.* 277,310 (1893).
- 140 Radziszewski, B., and Szul, L., *Ber.* 17,1291 (1884).
- 141 Radziszewski, B., *ibid.* 16,487 (1893).
- 142 Radziszewski, B., *ibid.* 16,747 (1883).
- 143 Karez, M., *Monatsh.* 8,218 (1887).
- 144 Rieger, J., *ibid.* 9,603 (1888).
- 145 Windaus, A., and Vogt, W., *Ber.* 40,3691 (1907).
- 146 John. W., *ibid.* 68,2283 (1935).
- 147 Maquenne, M., *Ann. chim. phys.* (6) 24,522 (1891).
- 148 Dedichen, G., *Ber.* 39,1831 (1906).
- 149 Pauly, H., and Gundermann, K. *ibid.* 41,3999 (1908).
- 150 Fargher, R.G., and Pyman, F.L., *J. Chem. Soc.* 115,217 (1919).
- 151 Jones, R.G., *J. Am. Chem. Soc.* 71,644 (1949).
- 152 *Organic Syntheses*, Vol. 22, John Wiley and Sons., Inc. New York, 1942 p. 65.
- 153 *Patente Francesa* 2,306,203 (1975) a Nobel Hoechstchimie.
- 154 Kyrides, L.P., Zienty, F.B., Steahly, G.W., and Morrill, H.L., *J. Org. Chem.* ___ 12,577 (1947).

- 155 Grindley and Pyman, J. Chem. Soc., 3128 (1927); Sonn, Hotes and Sieg, Ber., ____
57,953 (1924).
- 156 Jones, R.G. etal, J. Am. Chem. Soc., 1949,71,383 .
- 157 duVignaud and Behrens, J. Biol. Chem., 117,27 (1937).
- 158 Investigación directa BASF.
(Información proporcionada al Cliente para fines de evaluación).
- 159 P.M.M. (Pharmaceutical Marketing Mexico).
- 160 Prontuario de Especialidades Veterinarias.

II.- ANALISIS DE MERCADO

PAGINA

1.	INTRODUCCIÓN	74
2.	MERCADO DEL GLIOXAL	
2.1	PRINCIPALES PRODUCTORES DE GLIOXAL	75
2.1.1	PRODUCTORES MUNDIALES	75
2.2	IMPORTACIONES	78
2.2.1	SITUACIÓN ARANCELARIA	78
2.2.2	DATOS DE IMPORTACIÓN	80
2.3	ANÁLISIS DE PRECIOS	82
2.3.1	PROVEEDORES NACIONALES	82
2.3.2	PROVEEDORES INTERNACIONALES.....	82
3.	MERCADO DE IMIDAZOLES	
3.1	PRINCIPALES PRODUCTORES DE IMIDAZOLES	83
3.1.1	PRODUCTORES MUNDIALES DEL 2-METILIMIDAZOL.....	83
3.1.2	PRODUCTORES NACIONALES DEL 2-METILIMIDAZOL	84
3.1.3	PRODUCTORES MUNDIALES DEL NITROMETILIMIDAZOL ...	85
3.1.4	PRODUCTORES NACIONALES DEL NITROMETILIMIDAZOL...	85
3.1.5	PRODUCTORES MUNDIALES DEL METRONIDAZOL	87
3.1.6	PRODUCTORES NACIONALES DEL METRONIDAZOL	88
3.1.7	PRODUCTORES MUNDIALES DE BENZOILMETRONIDAZOL....	89
3.1.8	PRODUCTORES NACIONALES DE BENZOILMETRONIDAZOL...	89

	<u>PAGINA</u>	
3.1.9	PRODUCTORES MUNDIALES DE DIMETRIDAZOL	90
3.1.10	PRODUCTORES NACIONALES DE DIMETRIDAZOL.....	92
3.1.11	PRODUCTORES MUNDIALES DE TINIDAZOL.....	92
3.1.12	PRODUCTORES NACIONALES DE TINIDAZOL	94
3.2	PRODUCCIÓN NACIONAL DE IMIDAZOLES	94
3.2.1	PRODUCCIÓN NACIONAL DE 2-MIZ.....	94
3.2.2	PRODUCCIÓN NACIONAL DE N-MIZ.....	95
3.2.3	PRODUCCIÓN NACIONAL DE MNZ.....	95
3.3	IMPORTACIÓN DE IMIDAZOLES	98
3.3.1	SITUACIÓN ARANCELARIA REFERENTE A LOS DERIVADOS DE SUSTITUCIÓN DEL IMIDAZOL _ (IMZ).....	98
3.3.2	DATOS DE IMPORTACIÓN REFERENTE A LOS DE RIVADOS DE SUSTITUCIÓN DEL IMIDAZOL (IMZ).....	98
3.3.3	IMPORTACIONES DEL 2-METILIMIDAZOL (2-MIZ).....	101
3.3.4	IMPORTACIONES DE NITROMETILIMIDAZOL ____ (N-MIZ).....	103
3.3.5	IMPORTACIONES DE METRONIDAZOL (MNZ).....	104
3.4	CONSUMO NACIONAL DE IMIDAZOLES.....	107
3.4.1	CONSUMO NACIONAL DE DIMETRIDAZOL (EMTRYL).....	107
3.4.2	CONSUMO NACIONAL DE METRONIDAZOL (MNZ).....	108
3.4.3	CONSUMO NACIONAL DE TINIDAZOL (FASIGYN).....	109
3.4.4	CONSUMO NACIONAL DE BENZOILMETRONIDAZOL (BZ-MNZ).....	110
3.4.5	CONSUMO NACIONAL DE NITROMETILIMIDAZOL (N-MIZ).....	111
3.4.6	CONSUMO NACIONAL DE 2-METILIMIDAZOL ____ (2-MIZ).....	112

	<u>PAGINA</u>
3.5 PRECIOS DE VENTA DE LOS IMIDAZOLES	114
3.5.1 PROVEEDORES INTERNACIONALES DE 2-METILIMIDAZOL (2-MIZ).....	114
3.5.2 PROVEEDORES NACIONALES DE NITROMETILIMIDAZOL (N-MIZ).....	114
3.5.3 PROVEEDORES INTERNACIONALES DE NITROMETILIMIDAZOL (N-MIZ).....	115
3.5.4 PROVEEDORES NACIONALES DE METRONIDAZOL (MNZ).....	115
3.5.5 PROVEEDORES INTERNACIONALES DE METRONIDAZOL (MNZ).....	116
4. ALTERNATIVAS DEL COSTO DE PRODUCCIÓN	117
5. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS DE MERCADO	121
BIBLIOGRAFIA	123

1.- INTRODUCCION

En este Capítulo se mostrará una visión general del aspecto comercial que envuelve a la producción de Glioxal, 2-MIZ y sus derivados, obteniéndose así la validez de nuestro proceso y su necesidad de aplicación en México.

Con el objeto de corroborar la atractividad y situación del 2-Metilimidazol (2-MIZ), Nitrometilimidazol (N-MIZ), Metronidazol (MNI) y de otros derivados de los Imidazoles, se llevó a cabo el estudio de mercado, de donde se obtuvieron datos como : Los principales productores, los volúmenes de producción, el consumo nacional de cada uno de ellos, así como también los precios de venta nacionales e internacionales, las importaciones y el comportamiento en la situación arancelaria de los mismos.

En la recopilación de estos datos se obtuvieron un total de 12 cuadros para la revisión de los aspectos antes mencionados.

Con la finalidad de facilitar la revisión y el entendimiento de las tablas, se graficaron los datos recabados, que darán lugar a una mejor visión del comportamiento de los productos en el mercado.

En base a estos datos y a la situación actual de la economía y el mercado en México, se presentarán algunas alternativas del costo de producción para el 2-MIZ .

Es importante hacer notar que el 2-MIZ se importa en su totalidad, debido a que en México no existe ningún productor.

2.- MERCADO DEL GLOXAL

2.1 PRINCIPALES PRODUCTORES DE GLOXAL

A continuación se muestra la relación de las principales Empresas productoras de Gloxal :

2.1.1 PRODUCTORES MUNDIALES

- *CYANAMID QUIMICA DO BRASIL LTDA.
Caixa Postal 1750,05305
Sao Paulo, Brazil
Te : (11) 260-5722
Tx : 1121393*

- *AMERICAN CYANAMID COMPANY, CHEMICAL PRODUCTS DIVISION.
One Cyanamid Plaza, Wayne, NJ 07470, U.S.A.
Te : (201) 831-2000
Tx : 130400; 130378
Tlx : 710-988-3045*

- *UNION CARBIDE CORPORATION.
Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06817, U.S.A.
Te : (203) 794-5300
Tx : 420542
Tlx : 710-561-5169*

- *DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.*
3-8-1 Kasumigaseki, Chiyoda-Ku
Tokyo 100, Japan
Te : (3) 507-3146
Tx : 2224632

- *NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY, CO. LTD.*
Higashiwada Bldg. 9-6 Nozaki-Cho, Kita-Ku
Osaka 530, Japan
Te : (6) 314-1962
Tx : 5234071
Ca : Nichigohsei

- *BASF A.G.*
6700 Ludwigshafen/Rhein, Germany
Te : (621) 601
Tx : 464811
Ca : basf

- *HOECHST-FRANCE, S.A.*
Tour Nobel, Cédex 3, 92080 Paris-La Défense, France
Te : (1) 778-1515
Tx : 620989

- *HOECHST A.G.*
Postfach 800320, 6230 Frankfurt/Main 80 Germany
Te : (611) 3051
Fax : (611) 303666
Tx : 41234
Ca : Hoechstang

- **E. MERCK**
Postfach 4119, 6100 Darmstadt 1, Germany
Te : (6151) 720
Tx : 4193280
Ca : Emerck

- **DR. THEODOR SCHUCHARDT & CO.**
Edward-Buchner-Strasse 14-20, 8011 Hohenbrunn, Germany
Te : (8102) 409E
Tx : 528315
Ca : Tehasehuehardt

- **NOBEL HISPANO FRANCESA, S.A.**
Calle Serrano 226-duplicado, Madrid 16, Spain
Te : (1) 457-1058
Tx : 49174

2.2 I M P O R T A C I O N E S

2.2.1 SITUACIÓN ARANCELARIA

El Glioxal es un producto cuya situación arancelaria se encuentra bajo la fracción

2912.1901

del sistema armonizado y con la fracción

2911 a 002

*del sistema anterior, teniendo una cuota *ad valorem**

5%

Este producto no requiere de permiso previo de la Secretaría de Comercio para la importación y no tiene precio oficial.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Dentro de las Empresas que tuvieron un margen elevado en lo que respecta a las importaciones de Glixal en los últimos dos años, se encuentran :

Para 1986 :

E M P R E S A	% PARTICIPACION KGS.	PRECIO MEDIO USD/KG
Ciba Geigy Méx., S.A. de C.V.	21.61	1.18
Sandoz Méx., S.A. de C.V.	20.10	1.19
Basf Méx.	18.60	1.26

Para 1987 :

E M P R E S A	% PARTICIPACION KGS.	PRECIO MEDIO USD/KG
Basf México (De Alemania)	17.98	0.91
Atoquim, S.A. de C.V. (De U.S.A.)	13.44	1.19
Ciba Geigy Méx., S.A. de C.V.	13.11	0.87

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Dentro de las Empresas que tuvieron un margen elevado en lo que respecta a las importaciones de Glioxal en los últimos dos años, se encuentran :

Para 1986 :

E M P R E S A	% PARTICIPACION KGS.	PRECIO MEDIO USD/KG
Ciba Geigy Méx., S.A. de C.V.	21.61	1.18
Sandoz Méx., S.A. de C.V.	20.10	1.19
Basf Méx.	18.60	1.26

Para 1987 :

E M P R E S A	% PARTICIPACION KGS.	PRECIO MEDIO USD/KG
Basf México (De Alemania)	17.98	0.91
Atoquim, S.A. de C.V. (De U.S.A.)	13.44	1.19
Ciba Geigy Méx., S.A. de C.V.	13.11	0.87

2.2.2 DATOS DE IMPORTACIÓN

El CUADRO 2.1 muestra los datos globales anualizados de las importaciones de Glioxal :

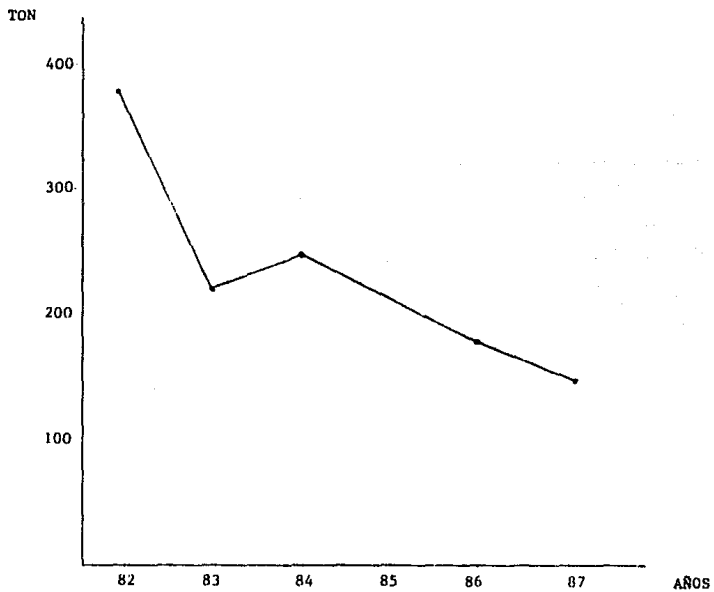
IMPORTACIONES DEL GLIOXAL

CUADRO 2.1

A Ñ O S	VALOR COMERCIAL USD	VOLUMEN TON	PRECIO MEDIO USD/KG
1982	-	379.6	
1983	N.D	209.7	
1984	N.D	246.6	
1985	N.D.	-	
1986	187,644	187.6	1.07
1987	147,823	147.8	1.08

GRAFICA 2.1

IMPORTACIONES DEL GLIOXAL



2.3 ANÁLISIS DE PRECIOS DEL GLIOXAL

2.3.1 PROVEEDORES NACIONALES

LAB. MEX. D.F.

	<u>USD/KG</u>	<u>\$/KG^a</u>
Cyanamid de México	1.19	2,710
Hoechst-México	1.17	2,680
Basf Mexicana	1.29	2,947
Quími Van	1.30	2,965

2.3.2 PROVEEDORES INTERNACIONALES

	<u>USD/KG^b</u> <u>FOB. LAREDO</u>	<u>USD/KG</u> <u>LAB. MEX.</u>	<u>\$/KG^a</u> <u>LAB. MEX.</u>
Hoechst - U.S.A.	0.89	1.07	2,436
American Cyanamid	0.90	1.08	2,463

^a PARIDAD : 2,281 \$/USD JULIO'88

^b COMPRA MINIMA 20 TONS.

3.- MERCADO DE IMIDAZOLES

3.1 PRINCIPALES PRODUCTORES DE IMIDAZOLES

En el listado que se muestra a continuación, se nombran a los productores del 2-MIZ y de sus principales derivados :

3.1.1 PRODUCTORES MUNDIALES DEL 2-METILIMIDAZOL (2-MIZ)

- *FAIRDEAL CORPORATION (PVT.) LTD.^a*
66 Lakshmi Bldg.,
Sir. P.M. Road, Bombay 400.001, India
Te. : (2) 259341
Tx : 115713
Ca : Crushettes

^a ESTAS COMPAÑIAS NO COMERCIALIZAN EL 2-MIZ PORQUE LO UTILIZAN PARA AUTOCONSUMO EN LA FABRICACION DE DERIVADOS DE MAYOR VALOR AGREGADO (METRONIDAZOL, BENZOATO DE METRONIDAZOL).

- SHIKOKU FINE CHEMICALS CORPORATION
3-6-1 Hatchobori, Chuo-Ku, Tokyo 104, Japan
Te : (3) 552-7101

- BASF A.G.
6700 Ludwigshafen/Rhein, Germany
Te : (621) 601
Tx : 464811
Ca : basf

- FARCHEMIA S.p.A.^a
121 Via Bergamo, 24047 Treviglio, Italy
Te : (363) 40555
Tx : 302230
Ca : Farchemia

3.1.2 PRODUCTORES NACIONALES DEL 2-METILIMIDAZOL (2-MIZ)

Actualmente no existe producción a nivel nacional.

^a ESTAS COMPAÑIAS NO COMERCIALIZAN EL 2-MIZ PORQUE LO UTILIZAN PARA AUTOCONSUMO EN LA FABRICACION DE DERIVADOS DE MAYOR VALOR AGREGADO (METRONIDAZOL, BENZOATO DE METRONIDAZOL).

3.1.3 PRODUCTORES MUNDIALES DEL NITROMETILIMIDAZOL (N-MIZ)

- BASF A.G.
6700 Ludwigshafen/Rhein, Germany
Te : (621) 601
Tx : 464811
Ca : basf

3.1.4 PRODUCTORES NACIONALES DEL NITROMETILIMIDAZOL (N-MIZ)

- INDUSTRIAL ESQUIMEX^a
Homero 1425-Dep. 202, México, D.F.
Te : (5) 395-4278; 395-4268
Tx : 1775853

- RHONE-POULENC PHARMA DE MEXICO, S.A. DE C.V.^b
Apartado Postal 301, 06000 México, D.F.
Te : (5) 534-3020; 534-8342
Tx : 1774462

^a INDUSTRIAL ESQUIMEX ES EL UNICO PRODUCTOR NACIONAL DE N-MIZ, A PARTIR DE 2-MIZ IMPORTADO.

^b EL N-MIZ ERA PRODUCIDO EN MEXICO POR RHONE POULENC A PARTIR DE 2-MIZ IMPORTADO. ACTUALMENTE SATISFACE SUS NECESIDADES DE N-MIZ, PRINCIPALMENTE POR IMPORTACIONES DE SU CASA MATRIZ EN FRANCIA Y OTRA PARTE POR MEDIO DE INDUSTRIAL ESQUIMEX.

- *CO. FARMACEUTICAL MILANESE, S.p.A.*
37 Via Gallarte, 20151 Milano, Italy
Te : (2) 308-5441; 308-6402
Tr : 331204
Ca : Cieffemme

- *FARCHEMIA S.p.A.*
121 Via Bergamo, 24047 Treviglio, Italy
Te : (363) 40555
Tr : 302250
Ca : Farchemia

- *CIECH*
P.O. Box 271, 00950 Warsaw Poland
Te : 269001; 269031
Tr : 814561; 817431
Ca : Ciech

- *KRKA TOVARNA ZDRAVIL n. Sol. o*
Titova 99, 61000 Ljubljana, Yugoslavia
Te : (61) 314577
Tr : 31204

3.1.5 PRODUCTORES MUNDIALES DE METRONIDAZOL (MNZ)

- CHINA NATIONAL CHEMICALS IMPORT AND EXPORT CORPORATION
Erh-Li-Kou, Hsi Chiao
Perking, People's Republic of China
Tx : 22245
Ca : Sincehem

- FAIRDEAL CORPORATION (Pvt) LTD
66 Lakshmi Bldg., Sir P.M. Road,
Bombay 400.001 India
Te : (2) 259341
Tx : 115713
Ca : Crushettes

- MAY & BAKER LTD.
Dagenham, Essex RM10 7XS
Great Britain
Te : (1) 592-3060
Tx : 28691
Ca : Bismuth

- MEDIMPEX
Vörösmarty ter 4, 1608 Budapest, Hungary
Te : (1) 183955
Tx : 225477
Ca : Medimpe

3.1.6 PRODUCTORES NACIONALES DE METRONIDAZOL (MNZ)

- RHONE-POULENC PHARMA DE MEXICO, S.A. DE C.V.^a
Apartado Postal 301
06000 México, D.F.
Te : (5) 534-3030; 534-6342
Tx : 1774462

- SIGNA, S.A.^b
M.A. de Quevedo 8, Insurgentes Sur
México 20, D.F.
Te : (5) 550-3814; 550-1137

- LABORATORIOS SILANES, S.A.
Amores 1304, Col. Del Valle, 03100 México, D.F.
Te : (5) 475-4011
Tx : 1776245

- QUIMSI, S.A. DE C.V.
Lucerna No. 7 Z.P. 06 México, D.F.
Te : (5) 592-8854; 592-8634; 592-8220

- INDUSTRIAL ESQUIMEX^c
Homero 1425-Dep. 202, México 5, D.F.
Te : (5) 393-4278; 395-4268
Tx : 1775853

^a LIDER EN LA PRODUCCION NACIONAL

^b PRODUCE PARA AUTOCONSUMO A PARTIR DE N-MIZ IMPORTADO. OCASIONALMENTE COMPRA N-MIZ A ESQUIMEX.

^c TIENE MONTADA UNA PLANTA DE MNZ . ACTUALMENTE NO LO PRODUCE.

3.1.7 PRODUCTORES MUNDIALES DE BENZOILMETRONIDAZOL
(BZ-MNZ)

- *FARCHEMIA, S.p.A.*
121 Via Bergamo, 24047 Treviglio, Italy
Te : (363) 40555
Ca : Farchemia

3.1.8 PRODUCTORES NACIONALES DE BENZOILMETRONIDAZOL
(BZ-MNZ)

- *RHONE-POULENC PHARMA DE MEXICO, S.A. DE C.V.*
Apartado Postal 301
06000 México, D.F.
Te : (5) 534-3030; 534-6342
Tx : 1774462
- *SIGMA, S.A.*
M.A. de Quevedo 8, Insurgentes Sur
México 20, D.F.
Te : (5) 550-3314; 550-1137

- *QUIMSI, S.A. DE C.V.*
Lucerna No. 7,
Z.P. 06 México, D.F.
Te : (5) 592-8854; 592-8834; 592-8220

3.1.9 PRODUCTORES MUNDIALES DE DIMETRIDAZOL
(EMTRYL)

- *RHONE-POULENC, INC.*
P.O. Box 125, Mo mouth Junction,
N J 08852, U.S.A.
Te : (201) 237-0100
Tx : 844527

- *GUPIC PRIVATE, LTD.*
Subhash Road-A, Vile Parle East,
Bombay 400.057 India
Te : 575521
Tx : 1171037
Ca : Gupic

- *CAOUREP*
245-249 Avenue d'Argenteuil, 92270 Bois Colombe, France
Te : (1) 782-7172
Tx : 620360

- RHONE-POULENC INDUSTRIES, S.A.
22 Avenue Montaigne
75360 Paris Cédex 08, France
Te : (1) 256-4000
Tx : 640100

- BASF A.G.
6700 Ludwigshafen/Rhein, Germany
Te : (621) 601
Tx : 464811
Ca : basf

- FARCHEMIA S.p.A.
121 Via Bergamo, 24047 Treviglio, Italy
Te : (363) 49555
Tx : 302230
Ca : Farchemia

- CO. FARMACEUTICAL MILANESE, S.p.A.
37 Via Gallarate, 20151 Milano, Italy
Te : (2) 308-5441; 308-6402
Tx : 331204
Ca : Cieffemme

- FARMHISPANIA, S.A.
Apartado 8032, Barcelona, Spain
Te : (3) 255-2208
Tx : 51147
Ca : Farmhispania

3.1.10 PRODUCTORES NACIONALES DE DIMETRIDAZOL
(EMTRYL)

No existe producción nacional. La demanda se satisface por importación.

3.1.11 PRODUCTORES MUNDIALES DE TINIDAZOL

(FASIGYN)

- PFIZER, S.A.
Caixa Postal 143, 07000 Guarulhos,
Sao Paulo, Brazil
Te : (11) 209-0155
Tx : 1133882
Ca : Propfiser

- GUFIC PRIVATE LTD.
Subhash Road-A, Vile Parle, East,
Bombay 400.057, India
Te : 575521
Tx : 1171037
Ca : Gufic

- PFIZER CHEMICAL CORPORATION
Ringaskiddy, Co. Cork. Eire
Te : (21) 641005
Tx : 26198
Ca : Pfizer

- PFIZER-FRANCE
B.P. 60, 91401 Orsay-Cédex, France
Te : (1) 907-7829
Tx : 692807

- ANONIMA MATERIE SINTETICHE & AFFINI S.p.A.
37 Via Gallarate, 20151 Milano, Italy
Te : (2) 308-5441
Tx : 331204
Ca : Cieffenme

- FARCHEMIA S.p.A.
121 Via Bergamo, 24047 Treviglio, Italy
Te : (363) 40555
Tx : 302230
Ca : Farchemia

- SISIE-SOCIETA ITALIANA STUDI PER L' INDUSTRIA CHIMICA S.R.L.
16 Via Ferrante Aporti, 20125 Milano, Italy
Te : (2) 278656

3.1.12 PRODUCTORES NACIONALES DE TINIDAZOL
(FASIGYN)

No existe producción nacional. La demanda se satisface via importación.

3.2 PRODUCCIÓN NACIONAL DE IMIDAZOLES

3.2.1 PRODUCCIÓN NACIONAL DE 2-METILIMIDAZOL
(2-MIZ)

*Actualmente no es producido en México, siendo importado por BASF MEXI
CANA principalmente.*

3.2.2 PRODUCCIÓN NACIONAL DE NITROMETILIMIDAZOL (N-MIZ)

El único productor nacional de N-MIZ es INDUSTRIAL ESQUIMEX, a partir de 2-MIZ importado, con una capacidad de 120 TPA desde 1984, con un permiso petroquímico publicado en el Diario Oficial del 28 de octubre de 1983 .

El N-MIZ era producido en México por RHONE-POULENC, sin permiso petroquímico, también a partir de 2-MIZ importado. Actualmente satisface sus necesidades de N-MIZ, principalmente por importaciones de su casa matriz en Francia y otra parte por medio de INDUSTRIAL ESQUIMEX.

SIGNA tiene permiso petroquímico para la producción de hasta 1,000 TPA, publicado en el Diario Oficial del 02 de diciembre de 1982, pero no lo produce.

Capacidad Total Nacional = 1,120 T.P.A.

3.2.3 PRODUCCIÓN NACIONAL DE METRONIDAZOL (MNZ)

El principal productor de MNZ en el país es SIGNA, S.A., haciéndolo a partir de N-MIZ importado y a últimas fechas comprando parte de la producción de INDUSTRIAL ESQUIMEX.

Su capacidad de producción en base a las importaciones y el consumo nacional se estimó en 50 TPA, aunque tiene otorgado permiso petroquímico de hasta 100 T.P.A., según publicación del Diario Oficial del 09 de junio de 1976 .

RHONE-POULENC produce MNZ para autoconsumo, estimando su nivel de producción en 25 TPA .

A partir de febrero de 1985, INDUSTRIAL ESQUIMEX se integró hacia la producción de MNZ, partiendo de N-MIZ propio, siendo su capacidad actual de 18 TPA .

Capacidad Total Nacional = 143 T.P.A.

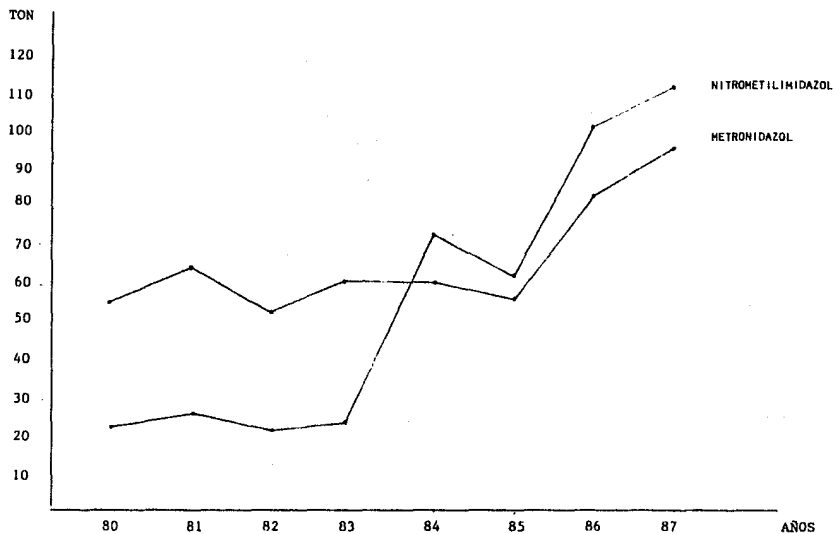
PRODUCCION NACIONAL DE NMIZ, MNZ

CUADRO 2.2

VOLUMEN (TON)		
A Ñ O	NMIZ	MNZ
1980	22.89	55.56
1981	26.14	65.16
1982	21.3	53.04
1983	23.87	61.66
1984	74.32	60.14
1985	63.56	58.62
1986	102.11	84.97
1987	113.09	95.04

PRODUCCION NACIONAL DE N-MIZ Y MNZ

GRAFICA 2.2



3.3 IMPORTACIONES DE IMIDAZOLES

3.3.1 SITUACIÓN ARANCELARIA REFERENTE A LOS DERIVADOS DE SUSTITUCIÓN DEL IMIDAZOL (IMZ)

Antes de 1985 todos los derivados de Imidazol se importaban bajo la fracción arancelaria

2935 a 034

que actualmente corresponde a la fracción del sistema armonizado

2933.39.03

con una cuota Ad valorem del

5%

3.3.2 DATOS DE IMPORTACIÓN REFERENTES A LOS DERIVADOS DE SUSTITUCIÓN DEL IMIDAZOL (IMZ)

El CUADRO 2.3 muestra los datos globales anuales de las importaciones de los derivados de sustitución del Imidazol (IMZ) hasta 1985, con la fracción

2935 a 034

IMPORTACIONES DE LOS DERIVADOS DEL IMIDAZOL

CUADRO 2.3

A Ñ O S	VOLUMEN (TON)
1980	83.39
1981	98.33
1982	80.09
1983	93.81
1984	195.88
1985	84.28
1986	101.59
1987	112.45

FUENTE : ANUARIOS ESTADISTICOS DE COMERCIO EXTERIOR
IMCE (INSTITUTO MEXICANO DEL COMERCIO EXTERIOR).

Las Empresas que tuvieron el márgen más elevado dentro de las importaciones de los derivados de Imidazol en los dos últimos años, fueron :

Para 1986 :

E M P R E S A	% PARTICIPACION KGS.	PRECIO MEDIO USD/KG
Lab. Columbia, S.A.	20.61	34.41
Basf Mèx., S.A.	16.18	10.78
Fran Química, S.A. de C.V.	20.23	11.88

Para 1987 :

E M P R E S A	% PARTICIPACION KGS.	PRECIO MEDIO USD/KG
Signa, S.A. (De Reino Unido)	44.46	8.35
Signa, S.A. (De Alemania)	11.56	7.59
Lab. Julián Mèx., S.A. (Japón)	9.07	15.10
Rhone-Poulenc Pharma Mèx., S.A. de C.V. (Francia)	7.25	31.24

3.3.3 IMPORTACIONES DEL 2-MIZ

Dado que la fracción arancelaria

2933.39.03

es genérica para todos los Imidazoles, no fue posible calcular de manera precisa las importaciones referentes al 2-MIZ .

Sin embargo, en base a las Empresas productoras de Nitrometilimidazol y sus derivados, se puede estimar un valor aproximado de las importaciones de 2-MIZ .

Los resultados se muestran en el CUADRO 2.4 .

IMPORTACIONES DEL 2-MIZ

CUADRO 2.4

A Ñ O	VOLUMEN (TON)
1980	19.46
1981	22.22
1982	18.10
1983	20.29
1984	63.17
1985	54.02
1986	86.79
1987	96.12

Dentro de las Empresas que importaron este producto en los últimos dos años, se encuentran :

Para 1986 :

E M P R E S A	% PARTICIPACION KGS.	PRECIO MEDIO USD/KG
Rhone-Poulenc Pharma Méx., S.A.	8.70	23.29
Basf Méx., S.A.	16.18	10.78
Industrial Esquimex	8.09	9.75

Para 1987 :

E M P R E S A	% PARTICIPACION KGS.	PRECIO MEDIO USD/KG
Rhone-Poulenc Pharma Méx., S.A. (De Francia)	7.25	31.24
Basf Méx., S.A. (De Alemania)	1.06	16.19
Signa, S.A. (Reino Unido)	56.02	7.97

3.3.4 IMPORTACIONES DEL NITROMETILIMIDAZOL

A partir de 1985 se creó la fracción arancelaria

2935 a 064

correspondiente a la fracción del sistema armonizado

2933.29.08

que comprende exclusivamente al 2-Metil-4(o 5)-nitroimidazol (N-MIZ)

y que tiene una cuota Ad valorem

15%

El CUADRO 2.5 muestra el comportamiento de las importaciones de Nitrometilimidazol (N-MIZ).

CUADRO 2.5

IMPORTACIONES DEL N-MIZ

E M P R E S A	VALOR COMERCIAL (US/DLLS)		VOLUMEN (TON)			PRECIO MEDIO USD/KG	
	1986	1987	1985	1986	1987	1986	1987
Rhone-Poulenc Pharma Méx., S.A.			4.00				
Signa, S.A.			10.00				
Pfizer, S.A. de C.V.	31,638	84,265	.78	2.67	6.80	11.82	12.39
Lab. Senosian, S.A.	11,294			2.00		5.65	
E.R. Squibb Sons Méx., S.A.		82,350			.06		4,117.50
Quimsi, S.A.		378			.11		3.38
Química Carnot, S.A.		783			.06		13.05
T O T A L	42,932	167,776	14.78	4.67	7.03	17.47	4,146.32

3.3.5 IMPORTACIONES DE METRONIDAZOL (MNZ)

A partir de 1985 se creó la fracción arancelaria

2935 a 064

correspondiente a la fracción del sistema armonizado

2933.29.08

que comprende exclusivamente al 2-metil-4,5-nitroimidazol-1-etanol __
(MNZ) y que tiene una cuota Ad valorem

15%

El CUADRO 2.6 muestra el comportamiento que han tenido las importaciones de Metronidazol (MNZ).

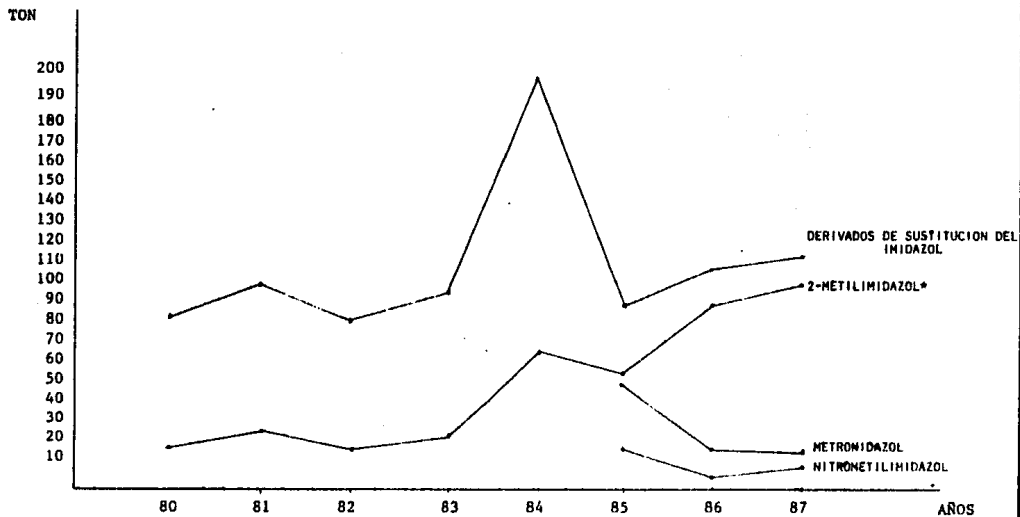
CUADRO 2.6

IMPORTACIONES DE MNZ

EMPRESA	VALOR COMERCIAL (US/DLLS)		VOLUMEN (KGS)			PRECIO MEDIO USD/KG	
	1986	1987	1985	1986	1987	1986	1987
Rhone-Poulenc Pharma Méx, S.A.		109,330	15.0		4.5		24.27
Quimsi, S.A.			7.5				
Químicos Domian, S.A.	157,313		5.5	8.1		19.40	
Helm Méx., S.A.		96,294	5.0		5.0		19.26
Industrial Esquimex.			4.0				
Globe Chemicals, S.A.	31,643		2.2	2.1		14.94	
Searle Méx., S.A. de C.V.	288	49,142	2.0	-	1.5	576	32.57
Ibalur Chem, S.A.	30,214		1.5	1.5		20.14	
Sica, S.A.			1.0				
Represent. Investig. Médicas, S.A.			0.5				
Avanform, S.A.	2,774		0.2	0.2		13.87	
Pharmatex Méx., S.A.	28,464		0.1	2.4		12.07	
Lab. Milano Méx., S.A.			0.1				
Sin Empresa Registrada.	1,904	32,238	-	0.2	1.6	12.69	20.80
Protein Latinoamericanos.		6,540			0.4		17.35
T O T A L	252,600	293,944	44.6	14.5	13.0	15.51	22.85

IMPORTACIONES DE IMIDAZOLES

GRAFICA 2.3



* DATOS ESTIMADOS

3.4 CONSUMO NACIONAL DE IMIDAZOLES

3.4.1 CONSUMO NACIONAL DE DIMETRIDAZOL (ENTRYL)

Este producto es el único derivado del Imidazol de uso importante en la Industria Veterinaria.

Su consumo nacional es :

CONSUMO DE DIMETRIDAZOL

CUADRO 2.7

A Ñ O	VOLUMEN (TON)
1980	7.8
1981	8.3
1982	8.8
1983	9.4
1984	10.0
1985	10.7
1986	11.3
1987	12.1
1988	12.9
1989	13.7
1990	14.6
1991	15.6
1992	16.7
1993	17.7

HISTORICO

PROYECTADO

CRECIMIENTO ANUAL PROMEDIO
HISTORICO 80-87 = 6.47%
PROYECTADO 88-93 = 6.52%

FUENTE : INVESTIGACION DIRECTA

3.4.2 CONSUMO NACIONAL DE METRONIDAZOL (MNZ)

El Metronidazol es el principal producto farmacéutico consumido como Amebicida y Tricomonicida, y también en su transformación en BMNZ y Tinidazol.

Atendiendo la demanda del sector público y privado para estos productos, el consumo nacional es el siguiente :

CONSUMO DE METRONIDAZOL

CUADRO 2.8

A Ñ O	VOLUMEN (TON)
1980	61.9
1981	76.0
1982	60.2
1983	74.3
1984	86.2
1985	103.2
1986	99.4
1987	108.0
1988	109.1
1989	113.3
1990	117.6
1991	123.0
1992	129.6
1993	137.7

HISTORICO

PROYECTADO

CRECIMIENTO ANUAL PROMEDIO

HISTORICO 80-87 = 9.44%

PROYECTADO 88-93 = 4.14%

FUENTE : - PMM (PHARMACEUTICAL MARKETING MEXICO)
 - MONITOR DE CONSUMO DE MEDICAMENTOS PARA EL SECTOR GUBERNAMENTAL
 J.S. AGUILAR.

3.4.3 CONSUMO NACIONAL DE TINIDAZOL (FASIGYN)

El consumo nacional de este producto es el siguiente :

CONSUMO DE TINIDAZOL

CUADRO 2.9

A Ñ O	VOLUMEN (TON)
1980	3.3
1981	3.9
1982	2.8
1983	3.0
1984	3.3
1985	3.4
1986	3.5
1987	3.6
1988	3.8
1989	4.1
1990	4.4
1991	4.7
1992	5.0
1993	5.3

HISTORICO

PROYECTADO

CRECIMIENTO ANUAL PROMEDIO

HISTORICO 80-87 = 10.33%

PROYECTADO 88-93 = 6.87%

FUENTE : - PMM (PHARMACEUTICAL MARKETING MEXICO).
 - MONITOR DE CONSUMO DE MEDICAMENTOS PARA EL SECTOR GUBERNAMENTAL.
 J.S. AGUILAR.

3.4.4 CONSUMO NACIONAL DE BENZOILMETRONIDAZOL
(BZ-MNZ)

El consumo nacional de este producto, se muestra a continuación :

CONSUMO DE BENZOILMETRONIDAZOL

CUADRO 2.10

A Ñ O	VOLUMEN (TON)
1980	19.2
1981	20.2
1982	16.5
1983	16.3
1984	25.8
1985	25.8
1986	30.1
1987	34.4
1988	34.81
1989	36.14
1990	37.54
1991	39.28
1992	41.40
1993	44.07

HISTORICO

PROYECTADO

CRECIMIENTO ANUAL PROMEDIO

HISTORICO 80-87 = 11.04%
 PROYECTADO 88-93 = 4.23%

FUENTE : - PHM (PHARMACEUTICAL MARKETING MEXICO)
 - MONITOR DE CONSUMO DE MEDICAMENTOS PARA EL SECTOR GUBERNAMENTAL.
 J.S. AGUILAR.

3.4.5 CONSUMO NACIONAL DE NITROMETILIMIDAZOL (N-MIZ)

El Nitrometilimidazol no presenta un consumo directo, sino a través de su transformación a otros derivados.

En base a esto, considerando una eficiencia del 80%* en la transformación del N-MIZ, se ha estimado el consumo nacional como :

CONSUMO DE NITROMETILIMIDAZOL

CUADRO 2.11

A Ñ O	VOLUMEN (TON)
1980	69.3
1981	79.2
1982	64.5
1983	72.3
1984	94.0
1985	103.7
1986	108.6
1987	120.4
1988	118.7
1989	117.6
1990	123.1
1991	127.7
1992	134.6
1993	143.0

HISTORICO

PROYECTADO

CRECIMIENTO ANUAL PROMEDIO

HISTORICO 80-87 = 9.10%

PROYECTADO 88-93 = 3.82%

* EFICIENCIA DEL PROCESO FIS

3.4.6 CONSUMO NACIONAL DE 2-METILIMIDAZOL (2-MIZ)

El 2-Metilimidazol no presenta un consumo directo, sino a través de su transformación en Nitrometilimidazol.

En base a esto, considerando una eficiencia del 84%* en la transformación del 2-MIZ, se ha estimado el consumo nacional como :

CONSUMO DE 2-METILIMIDAZOL

CUADRO 2.12

A Ñ O	VOLUMEN (TON)
1980	19.5
1981	22.2
1982	18.1
1983	20.3
1984	63.2
1985	54.0
1986	86.8
1987	96.1
1988	94.9
1989	94.0
1990	97.8
1991	102.6
1992	108.5
1993	115.6

HISTORICO

PROYECTADO

CRECIMIENTO ANUAL PROMEDIO

HISTORICO 80-87 = 276.15%
 PROYECTADO 88-92 = 4.05%

* EFICIENCIA DEL PROCESO FIS

GRAFICA 2.4

CONSUMO NACIONAL DE IMIDAZOLES

TON

113



AÑOS

3.5 PRECIOS DE VENTA DE LOS IMIDAZOLES

3.5.1 PROVEEDOR INTERNACIONAL DE 2-METILIMIDAZOL (2-MIZ)

EMPRESA	PRESENTACION	GRADO	PRECIO	CONDICIONES
Basf A.G. Alemania	GJUELAS CONC. MIN. 90%	INDUSTRIAL	9.81 USD/KG 18 DM/KG	C+F VERACRUZ
Basf A.G. Alemania	POLVO CONC. MIN. 99%	USP ^a	13.36 USD/KG 24.50 DM/KG	C+F VERACRUZ

3.5.2 PROVEEDOR NACIONAL DE NITROMETILIMIDAZOL (N-MIZ)

EMPRESA	PRESENTACION	GRADO	PRECIO	CONDICIONES
Industrial Esquimex	POLVO CONC. MIN. 98%	USP ^a	48,080 \$/KG 21 USD/KG ^b	LAB. MEX., D.F.

^a GRADO FARMACEUTICO

^b PARIDAD : 2,281 \$/USD JULIO'88

3.5.3 PROVEEDOR INTERNACIONAL DE NITROMETILIMIDAZOL
(N-MIZ)

EMPRESA	PRESENTACION	GRADO	PRECIO	CONDICIONES
Basf A.G. Alemania	POLVO CONC. MIN. 99%	USP ^a	14.28 USD/KG	C+F VERACRUZ

3.5.4 PROVEEDOR NACIONAL DE METRONIDAZOL (MNZ)

EMPRESA	PRESENTACION	GRADO	PRECIO	CONDICIONES
Signa	POLVO CONC. MIN. 99%	USP ^a	88,240 \$/KG 38 USD/KG ^b	LAB. MEX., D.F.
Industrial Esquimex	POLVO CONC. MIN. 99%	USP ^a	88,376 \$/KG 39 USD/KG ^b	LAB. MEX., D.F.

^a GRADO FARMACEUTICO

^b PARIDAD : 2,281 \$/USD JULIO'88

3.5.5 PROVEEDORES INTERNACIONALES DE METRONIDAZOL
(MNZ)

EMPRESA	PRESENTACION	G R A D O	P R E C I O	CONDICIONES
Algon (U.S.A.).	POLVO CONC. MIN. 99%	USP ^a	25 USD/KG	C+F VERACRUZ
Mendipex (Hungría)	POLVO CONC. MIN. 99%	USP ^a	27 USD/KG	LAB. LOS ANGELES
Chem.Imports(U.S.A)	POLVO CONC. MIN. 99%	USP ^a	26 USD/KG	LAB. PTO. VALLAR TA.

^a GRADO FARMACEUTICO

4.- ALTERNATIVAS DEL COSTO DE PRODUCCION

Para demostrar la rentabilidad de la ruta química para la producción del 2-Metilimidazol y su competitividad en cuanto al costo de producción con respecto al mercado internacional, se elaboró la TABLA 2.1, considerando la matriz de producción del Proceso FIS con una eficiencia del 58.5% .

La contribución marginal en base al precio de importación y en base al precio internacional, resultaron muy atractivas.

Con objeto de analizar el impacto que tendrá la producción del 2-Metilimidazol en México en el costo de producción del Nitrometilimidazol y por consiguiente, de toda la cadena de productos que se deriva de éste, se elaboraron las TABLAS 2.2 y 2.3 en base a la matriz de producción del Proceso FIS, con una eficiencia del 71% en el paso de 2-MIZ a N-MIZ y una eficiencia del 58.5% en el paso Glioxal-2-MIZ .

En la TABLA 2.3 se puede observar una notable mejoría de las contribuciones marginales de la TABLA 2.2, especialmente en base al precio internacional.

La integración a la producción del 2-Metilimidazol abate el control del mercado del N-MIZ que tiene BASF a través del sacrificio del precio del producto casi a niveles del precio de 2-MIZ para evitar competidores. La atractividad del costo de producción del 2-MIZ en México y la no dependencia del producto de importación, hacen que el proceso de producción del Nitrometilimidazol tenga un margen de utilidad aceptable.

COSTO DE PRODUCCION DEL 2-MIZ A PARTIR DE GLIOXAL PROCESO FIS

TABLA 2.1

MATERIAS PRIMAS PROCESO : 2-MIZ INTEGRACION : GLIOXAL	CONSUMO TECNOLOGIA FIS KG	CONSUMO ESTEQUIOMETRICO KG	PRECIO NACIONAL \$/KG	PRECIO INTERNACIONAL FOB MEX D.F. \$/KG	PRECIO INTERNACIONAL \$/KG	PRECIO OPTIMO \$/KG	COSTO NACIONAL	COSTO IMPORTACION	COSTO INTERNACIONAL	COSTO OPTIMO	COSTO OPTIMO ESTE- QUIM.	PRECIO 2-MIZ NACIONAL \$/KG	PRECIO 2-MIZ INTERNACIONAL \$/KG
Glioxal 40%	3,021	1,767	-	2,453 ^a	2,030 ^d	2,453	7,411	7,411	6,133	7,411	4,334		
Acetaldehído 99%	0,936	0,542	671 ^b	2,082 ^c	1,870 ^e	671	628	1,949	1,750	628	364		
Hidrox. de Amonio 26%	2,893	1,596	366 ^d	748 ^e	525 ^f	366	1,059	2,164	1,519	1,059	584		
												PRECIO DE IMPOR- TACION LAB MEX D.F.	
							9,098	11,524	9,402	9,098	5,282	33,172	36,474

<p>PRECIOS :</p> <p>a Hoechst U.S.A. (5% Arancel + 3% Gastos Aduanales + Fletes)</p> <p>b PEMEX</p> <p>c O.P.D. Chem. Mark Rep. (Excento Arancel + 3% Gastos Aduanales + Fletes)</p> <p>d QUEMIA</p> <p>e O.P.D. (10% Arancel + 3% Gastos Aduanales + Flete)</p> <p>f Hoechst U.S.A., FOB Laredo, Tx.</p> <p>g O.P.D.</p>	<p>REACCION :</p> $ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} + 3\text{H}_2\text{O} $ <p>58.04 44.05 17.05 82.1</p> <p>GLIOXAL ACETALDEHIDO AMONIAO 2-MIZ</p> <p>FIS = 58.5%</p> <p>* NO EXISTE PRODUCCION NACIONAL *</p>
---	--

<p>CONTRIBUCION MARGINAL BASE PRECIO INTERNACIONAL</p> <p>= $\frac{30,474-9,098}{30,474}$ = 70.15%</p>	<p>CONTRIBUCION MARGINAL BASE PRECIO NACIONAL</p> <p>= $\frac{33,172-9,098}{33,172}$ = 72.57%</p>
---	--

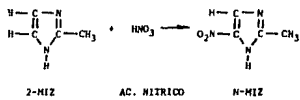
PARIDAD : 2,281 \$/USD JULIO 1988

COSTO DE PRODUCCION DEL N-MIZ A PARTIR DEL 2-MIZ

TABLA 2.2

MATERIAS PRIMAS PROCESO : N-MIZ	CONSUMO TECNOLOGIA FIS KG	CONSUMO ESTEQUIOMETRICO KG	PRECIO NACIONAL \$/KG	PRECIO INTERNACIONAL FOB REX D.F. \$/KG	PRECIO INTERNACIONAL \$/KG	PRECIO OPTIMO \$/KG	COSTO NACIONAL \$/KG	COSTO IMPORTACION \$/KG	COSTO INTERNACIONAL \$/KG	COSTO OPTIMO \$/KG	COSTO OPTIMO ESTE- QUE- OMETRICO \$/KG	PRECIO N-MIZ NACIONAL \$/KG	PRECIO N-MIZ INTERNACIONAL \$/KG
INTEGRACION : 2-MIZ													
2-Metil Imidazol 99%	0.910	0.653	-	33,172 ^a	30,474 ^b	33,172	30,187	30,187	27,731	30,187	21,661		
Ac. Sulfúrico 98%	2.03	-	168 ^b	310 ^f	137 ^h	168	341	629	278	341	-		
Óleum 65%	3.711	-	-	567 ^c	365 ⁱ	567	2,104	2,104	1,355	2,104	-		
Ac. Nítrico 98%	0.925	0.506	-	845 ^d	639 ^h	845	782	782	591	782	428		
Hidrox. de Sodio 50%	10.70	-	353 ^e	722 ^f	502 ^h	353	3,773	7,725	5,371	3,773	-		
PRECIOS :							37,191	41,427	35,326	37,191	22,089	48,080	32,573
a BASF, A.G. Alemania (5% Arancel + 3% Gastos Aduanales + Flete)													
b IRSA													
c Stauffer U.S.A. (10% Arancel + 3% Gastos Aduanales + Flete)													
d O.P.D. (Chem. Mark Rep.) (5% Arancel + 3% Gastos Aduanales + Flete)													
e Cloro de Tehuantepec													
f O.P.D. (10% Arancel + 3% Gastos Aduanales + Flete)													
g BASF, A. G. Alemania, C+F Veracruz, Ver.													
h O.P.D.													
i Stauffer U.S.A., FOB Brownville.													
CONTRIBUCION MARGINAL BASE PRECIO INTERNACIONAL													
CONTRIBUCION MARGINAL BASE PRECIO NACIONAL													

REACCION :

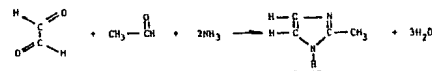


COSTO DE PRODUCCION DEL N-MIZ A PARTIR DE GLIOXAL PROCESO FIS

TABLA 2.3

MATERIAS PRIMAS PROCESO : N-MIZ INTEGRACION : GLIOXAL	CONSUMO TECNOLOGIA FIS KG	CONSUMO ESTEQUIOMETRICO KG	PRECIO NACIONAL \$/KG	PRECIO IMPORTACION FOB MEA D.F. \$/KG	PRECIO INTERNACIONAL \$/KG	PRECIO OPTIMO \$/KG	COSTO NACIONAL	COSTO IMPORTACION	COSTO INTERNACIONAL	COSTO OPTIMO	COSTO ESTEQUIOMETRICO QUIM.	PRECIO N-MIZ NACIONAL \$/KG	PRECIO N-MIZ INTERNACIONAL \$/KG
Glioxal 40%	2.748	1,141	-	2,453 ^a	2,030 ^f	2,453	6,741	6,741	5,578	6,741	2,799		
Acetaldehído 99%	0.852	0.35	671 ^b	2,082 ^e	1,870 ^r	671	572	1,774	1,593	572	235		
Hidrox. de Amonio 26%	2.632	1,031	366 ^d	748 ^e	525 ^r	366	963	1,969	1,382	963	377		
Ac. Sulfúrico 98%	2.03	-	168 ^g	310 ^h	137 ^m	168	341	629	278	341	-		
Oleum 65%	3.711	-	-	567 ^l	365 ⁿ	567	2,104	2,104	1,355	2,104	-		
Ac. Nítrico 95%	0.925	0.506	-	845 ^j	639 ^p	845	782	782	591	782	428		
Hidrox. de Sodio 50%	10.70	-	353 ^k	722 ^l	502 ^q	353	3,777	7,725	5,371	3,777	-		
PRECIOS :							15,280	21,724	16,168	15,280	3,839	48,080	32,573
a Hoechst U.S.A. (5% Arancel + 3% Gastos Aduanales + Flete)													
b PEMEX													
c O.P.D. Chem. Mark Rep. (Exento Arancel + 3% Gastos Aduanales + Flete)													
d QUÉMIA													
e O.P.D. (10% Arancel + 3% Gastos Aduanales + Flete).													
f Hoechst U.S.A. FOB Laredo, Tx.													
g O.P.D.													
h IRSA													
i Stauffer U.S.A. (10% Arancel + 3% Gastos Aduanales + Flete)													
j O.P.D. (Chem. Mark Rep.) (5% Arancel + 3% Gastos Aduanales + Flete)													
k Cloro de Tehuantepec													
l O.P.D. (10% Arancel + 3% Gastos Aduanales + Flete)													
m O.P.D.													
n Stauffer U.S.A. FOB Brownville.													
							CONTRIBUCION MARGINAL = $\frac{32,573-15,280}{15,280}$ = 53.09%						
							BASE PRECIO INTERNACIONAL = $\frac{32,573}{15,280}$						
							CONTRIBUCION NACIONAL = $\frac{48,080-15,280}{15,280}$ = 68.22%						
							BASE PRECIO NACIONAL = $\frac{48,080}{15,280}$						

REACCION :

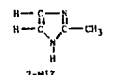


GLIOXAL

ACETALDEHIDO
FIS = 58.5%

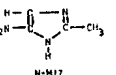
AMONIACO

2-N-MIZ



2-N-MIZ

AC. NITRICO
FIS = 71%



N-MIZ

5.- CONCLUSIONES DEL ANALISIS DE MERCADO

El consumo nacional del Imidazol y sus derivados se concentra principalmente en la Industria Farmacéutica, para la elaboración de Amebicidas y Trichomonidas, con una menor parte dirigida al consumo veterinario.

Los derivados del Imidazol manejados en este Capítulo, son los que tienen un consumo significativo en México.

Cabe señalar que los principales Clientes consumidores de los derivados de los Imidazoles, están en dos áreas :

Consumo del Sector Privado : 58% de la demanda total.

Consumo del Sector Público
(IMSS, ISSSTE, SSA) : 42% de la demanda total.

Se observa que la demanda del 2-Metilimidazol, Dimetridazol y Tinidazol, es cubierta en su totalidad vía importación.

Las alternativas del costo de producción demuestran una alta rentabilidad en el proceso de fabricación del 2-Metilimidazol y una mejoría notable en los costos de producción del Nitrometilimidazol y de sus derivados, si se busca la integración vertical de los productos.

El mercado de los Imidazoles es de tamaño medio, con áreas de aplicación de gran potencial por desarrollar.

Se estima un crecimiento moderado pero continuo de la demanda de los productos.

Existen, además, perspectivas favorables debidas al consumo de medicamentos por los habitantes y por los Programas Federales de Salud.

El crecimiento del mercado y la rentabilidad del 2-MIZ para el consumo nacional y para la exportación, dan la pauta para proceder con la implantación de una Planta Productora de 120 Tons/año de 2-Metilimida sol.

BIBLIOGRAFIA CAPITULO II

- 1 Anuarios Estadísticos de la Secretaría de Comercio Exterior
- 2 Anuarios Estadísticos de ANIQ. 1987 .
- 3 PMM (Pharmaceutical Marketing Mexico).
- 4 Diarios Oficiales
- 5 Monitor de Consumo de Medicamentos para el Sector Gubernamental. J.S. Aguilar.
- 6 Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, División Importaciones (antes IMCE)
- 7 Papeles Técnicos Rhone-Poulenc y escalación.
- 8 Directory of World Chemical Producers. Chemical Information Services, Ltd. Publisher; P.O. Box 61 Oceanside, N.Y. 11572, U.S.A. (1986-1987).

III.- SINTESIS DEL 2-METILIMIDAZOL

	<u>PAGINA</u>
1. INTRODUCCIÓN	126
2. REACCIÓN DE PARALDEHIDO	
2.1 DESCRIPCIÓN	128
2.2 RESULTADOS	130
2.3 CONCLUSIÓN	131
3. REACCIÓN DE GLIOXAL	
3.1 DESCRIPCIÓN	134
3.2 RESULTADOS	137
3.3 CONCLUSIÓN	138
4. REACCIÓN DE 2-MIZ	
4.1 DESCRIPCIÓN	141
4.2 RESULTADOS	142
4.3 CONCLUSIÓN	147
BIBLIOGRAFIA	149

1. INTRODUCCION

Actualmente existe abundante literatura de referencia de diferentes derivados de los Imidazoles, pero únicamente enfocada al aspecto de la Farmacología en la aplicación, el uso de dichos productos y la orientada a la síntesis orgánica.

Sin embargo, es muy pobre por cuanto a la información de los procesos de fabricación y de Ingeniería de Procesos.

Se desarrolló, por tanto, a través de un proceso de experimentación a nivel Laboratorio y Planta Piloto, la obtención de las rutas y técnicas de síntesis del 2 Metil Imidazol, cuyos resultados alcanzados sirven de base para seleccionar la alternativa del proceso de manufactura y estructurar e integrar la ingeniería básica fundamental, como etapa previa al diseño de la Planta.

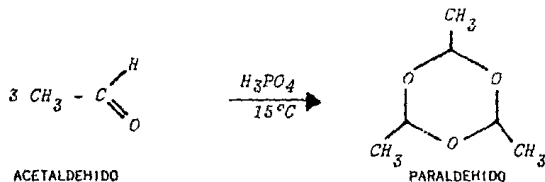
En este capítulo se describen los aspectos más importantes de la etapa experimental; se expresan las conclusiones y se dan recomendaciones para trabajos posteriores.

*Se consideró importante analizar la integración del 2-MIZ a Acetalde-
hido para comprobar la factibilidad de producción de Glicoxal, ya que
es la única materia prima de importación y de lograrlo, se disminu-
rían los costos de producción del 2-MIZ .*

* * * * *

2. REACCIÓN DE PARALDEHIDO

2.1 DESCRIPCIÓN



La reacción de Paraldehído representa el primer paso en la fabricación de 2-MIL con integración a Acetaldehído. El propósito de este paso es convertir el Acetaldehído, un producto muy volátil y consistentemente difícil de manejar, a Paraldehído, un material de baja presión de vapor a temperatura ambiental.

El proceso se basa en una reacción de polimerización (1) y consiste en reaccionar Acetaldehído en presencia de Acido Fosfórico como catalizador para formar el trímico cíclico Paraldehído.

La reacción se lleva a cabo a 15°C; dura 5 horas y utiliza la relación de catalizador de 1% en peso.

El proceso original también incluye la purificación del Paraldehído por destilación. Para esto también fue necesario neutralizar a pH 8.5 - 9.0 la reacción final con Carbonato de Sodio, pues el Paraldehído es inestable en medio ácido a la temperatura de destilación.

Después de la neutralización, también fue necesario decantar la fase acuosa proveniente de la solución de 26% de Carbonato de Sodio en Agua. El Paraldehído es inmisible en agua, pero algo de Acetaldehído no reaccionado se pierde en la fase acuosa que es descartada.

Después de la destilación se obtuvo un Paraldehído de alta pureza.

La conversión de Acetaldehído a Paraldehído es de 92% en promedio antes de neutralizar el Ácido Fosfórico, pero después de esta etapa de neutralización, la conversión baja a 80.28%, una de las causas de estas pérdidas en la conversión puede ser que la neutralización se hace en un recipiente abierto y en este tipo de sistemas hay tanto pérdidas de Acetaldehído como de Paraldehído.

El rendimiento global de la reacción de polimerización tomando en cuenta el Acetaldehído que no se convierte a Paraldehído, y el cual puede ser recuperado por destilación del Paraldehído neutralizado es de : 86.06% como promedio.

La reacción de polimerización de Acetaldehído a Paraldehído se siguió por cromatografía de gases, tomando muestras a diferentes tiempos de reacción y cuantificando Paraldehído por desaparición de Acetaldehído, los resultados se muestran en la GRAFICA 3.1 .

2.2 RESULTADOS

La TABLA No. 3.1 muestra los resultados de cuatro reacciones que se llevaron a cabo.

En la reacción I puede observarse que hubo un incremento de 5.6% de rendimiento con respecto a lo esperado. Esto puede explicarse por haber hecho la reacción a mayor escala.

En la siguiente reacción se redujo la cantidad de Carbonato de Sodio y se eliminó la destilación. El material sin destilar tiene la calidad satisfactoria para la reacción de Glicoxal e inclusive el 7.0% de Acetaldehído libre remanente también reacciona a Glioxal.

Por otra parte, se vio que una décima parte del Carbonato de Sodio (aproximadamente 1 mol por mol de H_3PO_4) eran suficientes para neutra

lisar el Acido Fosfórico. El rendimiento global de esta reacción fue del 90.36% . La reacción 3 fracasó porque la temperatura accidentalmente subió a 40°C por varias horas.

Finalmente para la reacción No. 4 se eliminó la neutralización. Esto se justifica porque el Paraldehído, sí se mantiene a temperaturas menores a 30°C, es estable aún en medio ácido.

Con este último cambio se llegó a un rendimiento global de 97.75% y una conversión de 95.83% . El Paraldehído así obtenido funcionó satisfactoriamente en la reacción de Glioxal. El alto rendimiento se logra eliminando los pasos de decantación y destilación.

2.3 CONCLUSIÓN

El rendimiento de la reacción de Paraldehído puede llegar arriba de 97%, eliminando la neutralización de la reacción y la destilación.

En este caso es necesario mantener el producto a menos de 30°C .

Se estima que en Planta esta reacción puede ser omitida si se cuenta con el equipo para añadir Acetaldehído directamente a la reacción de Glioxal sin pérdidas.

GRAFICA 3.1

POLIMERIZACION DE ACETALDEHIDO A PARALDEHIDO A 150°C

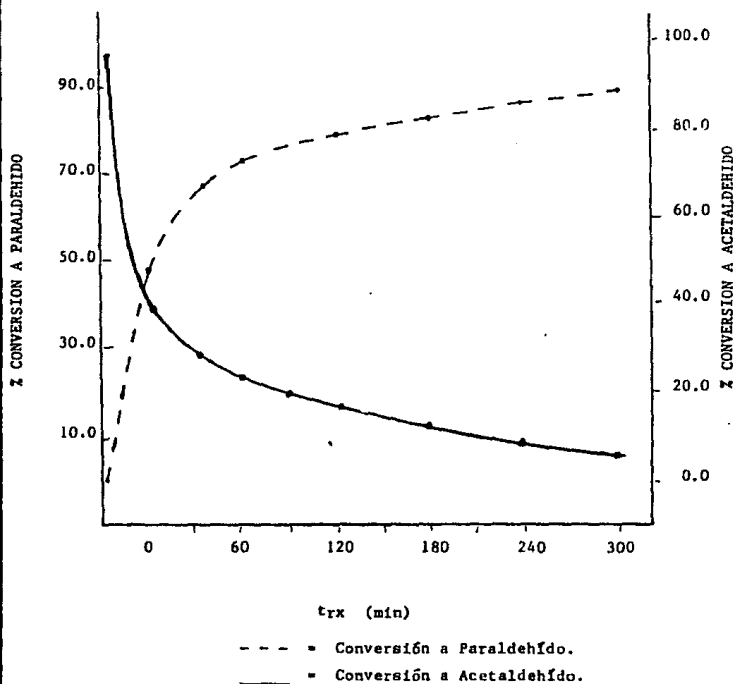


TABLA 3.1

REACCION PARALDEHIDO

Rx	REACTIVOS			PRODUCTOS		% RENDIMIENTO GLOBAL *	COMENTARIOS
	AcH mol	H ₃ PO ₄ mol	Na ₂ CO ₃ mol	P.A. %	AcH %		
I.	25.0	0.197	1.379	92.0	7.09	91.7	
II.	17.6	0.14	0.108	90.0	9.0	90.36	Se redujo la cantidad de Na ₂ CO ₃ y se eliminó la destilación
III.	24.0	0.192	0.192	-	-	-	Reacción se arruinó por estar expuesta a alta temperatura.
IV.	24.0	0.192	-	95.83	3.82	97.75	Se eliminó la neutralización.

AcH = Acetaldehído

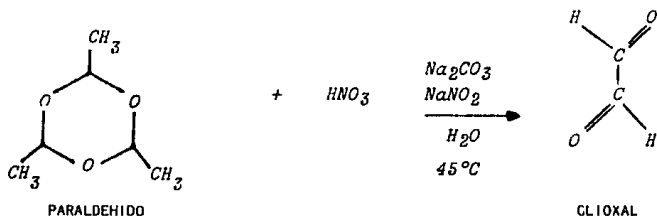
P.A. = Paraldehído

Rx = Reacción

* Tomando en cuenta Acetaldehído recuperado en la destilación del Paraldehído neutralizado.

3. REACCIÓN DE GLIOXAL

3.1 DESCRIPCIÓN



La reacción de Glioxal es el segundo paso en el proceso para fabricar 2-MIZ con integración a Acetaldehído. Esta consiste en la oxidación de Acetaldehído, en forma de Paraldehído, con Acido Nítrico en presencia de Nitrito de Sodio y en un medio acuoso muy diluido.

La reacción se lleva a cabo en 3 horas después de la adición de todos los ingredientes y a 45°C .

Para esta reacción de oxidación se dan como referencia los procedimientos de BASF y SYNTEZA (Chemical Abstracts) (2) .

Un factor crítico durante la reacción es contener los vapores nitrosos esenciales para que se lleve a cabo satisfactoriamente la reac--

ción. Esto se logra absorbiendo los vapores en un condensador por el cual se gotea agua a contracorriente y forma un sello de agua sobre la reacción.

La reacción terminada con 5.0% de Glioxal es neutralizada para eliminar el exceso de Acido Nítrico remanente a un pH de 2.0 .

A continuación la reacción se destila a vacío (10 mmHg) para llegar a una concentración de 15 a 20% . Esta concentración es satisfactoria para el uso en la reacción de 2-MIZ .

El rendimiento global alcanzado en la experimentación fue de 28.7% como Glioxal. Los odloculos para el rendimiento están basados en la cuantificación de Glioxal con Bisulfito de Sodio (3) (4) .

Durante la destilación es posible, aunque no está comprobado, recuperar el Acetaldehído remanente. Se estima que de esta manera el rendimiento pudiera subir a 35.0% . El problema aquí es la concentración de Acetaldehído recuperado, que se encuentra en forma muy diluída para el uso en la reacción de Paraldehído.

Los principales subproductos de esta reacción son el Acido Glioxílico, Acido Glioxálico y Acido Acético; una de las causas que dan origen a la formación de estos ácidos es la temperatura de reacción, a

temperaturas mayores de 45°C el Glioxal es oxidado a Acido Acético y Acido Glioxílico (5) (6) (7), a temperaturas menores de 35°C las conversiones de Paraldehído a Glioxal son bajas, es por esto que se toma una temperatura de 40 - 45°C para llevar a cabo la oxidación de Paraldehído a Glioxal.

El Glioxal obtenido en la reacción es una solución bastante diluida (5% promedio) contaminada con Acido Nítrico y Acido Acético, que tendrán que ser neutralizados antes de la reacción de 2-MIZ, ya que existe una etapa en la que el Glioxal es neutralizado a pH de 7.0 antes de reaccionarlo con el Amoniáco, y el contenido de estos ácidos puede dar origen a la formación de sales (fosfatos, nitratos, acetatos). Es importante mencionar que en la etapa de neutralización del Glioxal se utiliza una base débil como lo es el Carbonato de Sodio, ya que al utilizar una base fuerte como el Hidróxido de Sodio, da origen a una reacción de " CANNIZZARO " (8) (9) .

3.2 RESULTADOS

Se llevaron a cabo diez reacciones (TABLA 3.2), con el objeto de optimizar la reacción a mayor escala y de obtener material suficiente para una reacción de 2-MIZ. El hecho que se lleve a cabo la reacción en una solución tan diluida, lleva a tener que hacer tres lotes de Glioxal por lote de 2-MIZ, si se usa equipo del mismo tamaño.

Las primeras dos reacciones tuvieron un rendimiento de 0% acentuando la necesidad de contener los vapores nitrosos. En este caso, la conversión es casi totalmente a Acido Acético. Estas reacciones se hicieron en un reactor de vidrio de 3 litros y se cree que la fuga de vapores ocurrió a través del sello de agitador.

El resto de las reacciones se llevaron a cabo en matraces de vidrio con agitador magnético. De esta manera la reacción 3 tuvo un rendimiento de 23% (21.5% base Acetaldehído y Paraldehído).

En la reacción 4 (rendimiento del 24.8%) se trató de neutralizar el Acido Nitroso hasta después de la destilación. Con esto se comprobó que es imposible llevar el proceso de esta manera, pues el Glioxal concentrado lo suficiente para obtener 15 - 20% de concentración des

pues de neutralizar es una sustancia sumamente viscosa que causa gran cantidad de espuma cuando se neutraliza con Carbonato de Sodio. La reacción 5 nuevamente tuvo un rendimiento de 0%, esta vez probablemente causado por una fractura pequeña en el embudo de adición del Paraldehído. En las reacciones 6 a 10 se obtuvieron rendimientos del 22% a 31.8%. En todos los casos el producto final pudo concentrarse hasta 20% (la concentración requerida) sin ningún problema. Se llevó a cabo una investigación de la posibilidad de neutralizar con una resina de intercambio iónico para eliminar la formación de sales. Esta opción no resultó factible por la gran cantidad de resina necesaria (estas resinas se usan normalmente para neutralizar trazas de ácido), y por la posibilidad de explosión cuando se usan con Acido Nítrico.

3.3 CONCLUSIÓN

El ácido residual en el producto terminado da como resultado la contaminación del Glioxal con sales inorgánicas. Estas sales contaminan el 2-MI2 y ocasionan otros problemas como :

Bajo rendimiento, difícil manejo de las corrientes de proceso y peligro de explosión. Todo esto hace que el Glixal así preparado sea inaceptable.

Finalmente, la cantidad de Acido Nítrico necesaria para la reacción eleva los costos de materias primas arriba del costo del Glixal en México. Por consiguiente, el proceso no es económicamente viable.

TABLA 3.2
REACCIONES DE GLIOXAL

Rx	P.A. Mol	ACH Mol	HNO ₃ Mol	AGUA Mol	NaNO ₃ Mol	Na ₂ CO ₃ Mol	GLX Mol	% RENDIMIENTO BASE P.A.	% RENDIMIENTO BASE P.A. Y ACH*	COMENTARIOS
1	2.13	6.88	4.731	74.77	0.159	-	-	-	-	Rendimiento de Glioxal 0%**
2	2.09	6.75	4.880	71.33	0.174	-	-	-	-	Rendimiento de Glioxal 0%**
3	1.79	5.78	3.867	55.77	0.130	-	1.248	23	21.5	
4	2.04	6.36	4.391	70.45	0.159	-	1.53	24.87	23.93	Se probó neutralizar después de destilar. No se puede.
5	1.77	5.90	4.138	62.56	0.130	-	-	-	-	Rendimiento de Glioxal 0%. Se cree que hubo fuga en embudo de adición.
6	1.99	6.63	4.382	70.0	0.144	6.45	1.469	24	22	
7	1.99	6.63	4.382	70.0	0.144	0.873	1.333	22	20	
8	2.0	-	4.38	68.0	0.144	0.64	1.90	31.8	31.8	
9	3.0	-	6.57	102.0	0.21	-	2.5	27.8	27.8	
10	3.0	-	6.57	96.1	0.233	-	2.6	28.9	28.9	

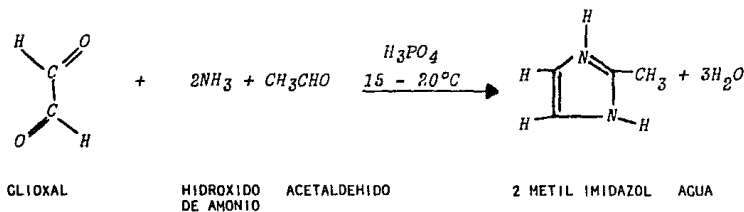
P.A. = Paraldehído
ACH = Acetaldehído
GLX = Glioxal
Rx = Reacción

* Tomando en cuenta el Acetaldehído que entra con el Paraldehído a reaccionar.

** El reactor no estuvo totalmente cerrado. Es indispensable evitar la fuga de vapores nitrosos.

4. REACCIÓN DE 2-MIZ

4.1 DESCRIPCIÓN



El 2 Metil Imidazol (2-MIZ) se obtiene por medio de la reacción entre Glioxal, Hidróxido de Amonio y Acetaldehído (10) (11) (12) .

El orden y la velocidad de adición son factores importantes.

También lo es la temperatura de reacción (15- 20°C) para minimizar las pérdidas de Acetaldehído, el cual hierve a 22° C .

El proceso final obtenido consiste en añadir lentamente el Hidróxido de Amonio y el Glioxal, sobre una solución molar de 50% Acetaldehído en Agua. La adición de Hidróxido de Amonio se empieza antes para asegurar un exceso en reacción.

La concentración de Glioxal necesaria es de 20% .

Este es previamente neutralizado a ph 7 con Carbonato de Sodio y finalmente acidificado con Acido Fosfórico a un ph de 6.5 .

La implicación es que un acido débil favorece la reacción.

Bajo las condiciones descritas, la reacción finaliza 3 horas después del término de la adición.

La reacción final es turbia y tiene que ser filtrada para remover sales en suspensión.

4.2 RESULTADOS

Se llevaron a cabo 24 reacciones (TABLA 3.3) de 2-MIZ .

Estas se comenzaron antes de que se determinara el desarrollo del proceso. Por consiguiente, las primeras 7 reacciones sirvieron de base para llegar al proceso óptimo. Además, en las reacciones 15 y 16 también se probaron variaciones.

En el proceso de las primeras 7 reacciones, se evaluaron los siguientes puntos :

- RX1 El funcionamiento del reactor de vidrio de 3 litros : Rendimiento de 79.4% con 6.24% de Imidazol (Base 2-MIZ en mezcla de reacción) como subproducto.
- RX1 y RX2 La temperatura de reacción : 10°C y 15°C dieron un resultado similar con ligera mejoría a 15°C .
- RX3 y RX4 Neutralizar el Glioxal con NaOH y añadir agua al Acetaldehído : Se obtuvo un rendimiento similar y bajó la cantidad de Imidazol.
- RX5 Uso de reactivos industriales : Resultados similares; se prolongó el tiempo de adición.
- RX6 Dilución de Glioxal a 20% : Incremento del rendimiento a 86.4% ; Imidazol 3.0% .
- RX7 Neutralización con Carbonato de Sodio y acidificación con Acido Fosfórico : Rendimiento similar a RX6 y reducción de Imidazol a 1.8% . Este último proceso dió el mejor resultado.

A continuación se llevaron a cabo 7 reacciones para evaluar el Glioxal producido por experimentación y compararlo con los resultados obtenidos con el Glioxal HOECHST. Con el Glioxal experimental se obtuvieron rendimientos de 71.4 a 91.53% e Imidazol de 2.7 a 3.9% .

Antes de que el producto de la reacción RX 11 fuera destilado, se descubrió que la reacción de 2-MIZ podía explotar (la reacción RX10 explotó al final de la destilación). En las reacciones RX13 y RX14 se llevó a cabo la comparación entre producto hecho con Glixal obtenido en experimentación y producto hecho con Glixal HOECHST.

Esta comparación incluyó el estudio de la explosión y la purificación del material por el proceso FIS (13) y por flasheo.

Los resultados indicaron que el material hecho con Glixal experimental reaccionaban violentamente a temperaturas arriba de 250°C, mientras que el material hecho con Glixal HOECHST era relativamente estable. Además, el alto contenido de sales en el material hecho con Glixal experimental contaminaba el producto, tenía bajo rendimiento y complicaba el proceso con la formación de dos fases en el proceso FIS. Por consiguiente, se descartó el uso de Glixal experimental.

En la reacción 15 se comprobó que la adición del Glixal al principio reduce el rendimiento (69.2%).

En la reacción 16, llevada a cabo sin neutralizar el Glixal, se obtuvo un rendimiento de 85.9% a Imidazol de 6.9%. En este caso, el nivel de Imidazol es muy alto. Pero en las reacciones 17 a 21 y 23 llevadas a cabo para evaluar el proceso óptimo, también se obtuvieron bajos rendimientos (86.9 a 76.6%) y alto Imidazol (4.4 a 11.1%).

Estos resultados identificaron como posibles problemas :

1. La calidad y la estabilidad del Glioxal : Glioxal con sedimentos de polimeración y más de un mes de almacenamiento pierde ___ concentración y da bajo rendimiento y alto Imidazol. También ___ Glioxal grado textil dio malos resultados.
2. La calidad y la estabilidad del Acetaldehído : El Acetaldehído se deteriora con el tiempo (de 99% a 78.0 y 63.73% en el Laboratorio) y esto afecta el rendimiento y la formación de Imidazol, especialmente si no se ajustan las cargas (se usa como 99%).
3. Es crítica la relación molar de las materias primas (cargas). Las relaciones molares óptimas son de 1.4 Acetaldehído y 2.5 Hidróxido de Amonio base Glioxal. Desviaciones en las cargas ___ afectan el rendimiento y el nivel de Imidazol.
4. El Hidróxido de Amonio y el Glioxal tienen que adicionarse conjuntamente. La adición del Glioxal más despacio que el Hidróxido de Amonio pudo haber causado el bajo rendimiento y alto Imidazol en la Reacción 23 .

Las reacciones 22 y 24 comprueban la reproducibilidad de la reacción dentro del margen de error en los análisis analíticos del Glicoxal y el 2-MIZ en reacción (86.6% y 90.3% de rendimiento y 4.74% y 4.2% Imidasol respectivamente).

El error en el análisis de 2-MIZ en reacción por cromatografía de gases ($\pm 3.0\%$ absoluto) no es crítico, pues puede ser rectificado con el producto final. No obstante, el análisis de Glicoxal inicial es crítico para determinar el rendimiento pues éste está basado en el Glicoxal. Además, las relaciones molares de las materias primas críticas para obtener el óptimo resultado, también dependen de este análisis. En la actualidad este análisis tiene un error absoluto del $\pm 3.0\%$ y siempre está por debajo del 40% reportado por el Proveedor (HOECHST).

De acuerdo a las reacciones 7, 22 y 24 el rendimiento esperado de la reacción sería de 87.7% $\pm 3.5\%$ enfatizando que si el Glicoxal se toma como 40%, como especifica el Proveedor, el rendimiento podría ser de 84.0%. Mientras tanto, las variaciones observadas en el Imidasol son de 1.8 a 4.7%.

4.3 CONCLUSIONES

La reproducibilidad de la reacción de 2-MIZ usando Glixal HOECHST ha sido comprobada, mientras que el uso del Glixal hecho con el proceso de experimentación ha sido descartado.

El rendimiento de la reacción es de $87.7\% \pm 3.5\%$ con Imidazol de 4.5% aproximadamente como impureza.

Quedan pendientes, para un estudio orientado específicamente al campo experimental, los siguientes puntos :

1. La minimización del error en el análisis de Glixal y la resolución de la diferencia con el análisis del Proveedor.
2. La estabilidad del Acetaldehído y el Glixal y su efecto en el rendimiento y en la formación de Imidazol.

TABLA 3.3
REACCION DE 2 MIZ

No	MOL GLA		MOL ACH		MOL H ₂ O		MOL H ₂ O 1 a	MOL H ₂ O 2 a	OBJETIVO	CONCLUSIONES	COMENTARIOS
	GLA	ACH	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O					
1	3.02	7.37	13.0	1.62	2.98	79.4	7.69	Primer evaluación de reacción.	Equipo y reacción satisfactorios.		
2	3.02	7.14	13.0	1.62	2.98	81.7	7.69	Repetir reacción a 15°C en lugar de 10°C	Resultados similares, preferidos 15°C	También se adicionó rápidamente.	
3	5.0	6.99	12.5	1.39	2.5	83.0	3.07	Neutralizar Glosal. Añadir Agua al Acetaldehído.	Bajo substancialmente el líquido	Agua: Acetaldehído: 1:1	
4	3.0	6.99	12.5	1.39	2.5	79.0	3.73	Igual a No 3. Reproducibilidad.	Resultados similares a No 3.		
5	5.0	6.32	12.5	1.38	2.5	80.7	3.79	Evaluar reacción con reactivos industriales	Resultados similares a No 3 y No 4.	También se prolongó tiempo de adición.	
6	4.5	6.3	11.25	1.4	2.5	84.4	3.0	Evaluar dilución de Glosal a 20%.	Rendimiento aumento 6%.	Uso de reactivos industriales.	
7	4.5	6.3	11.25	1.4	2.5	86.4	1.8	Evaluar neutralización Na ₂ CO ₃ y H ₂ PO ₄	Rendimiento igual a No 6, líquido bajo.	Aparentemente la mejor reacción. Uso de reactivos industriales	
8	0.435	0.623	1.125	1.4	2.5	71.4	3.3	Presentación proceso base Glosal experimental.	Resultados no fueron satisfactorios.		
9	0.264	0.536	0.879	1.5	2.55	89.3	2.7	Repetir No 8.	Resultado satisfactorio.		
10	0.25	0.525	0.93	1.5	2.60	88.3	3.1	Repetir No 9.	Leptosis en separación.		
11	0.156	0.343	0.492	1.5	2.31	91.23	2.9	Probar Glosal exp./P.A. no destilado.	Resultado de reacción favorable.		
12	4.05	6.07	10.12	1.5	1.5	88.67	3.13	Probar Glosal exp./escala mayor.	Excelente rendimiento. Similar al del laboratorio.	Mejor rendimiento logrado.	
13	4.0	6.0	10	1.5	2.5	77.86	9.2	Comparar procesos cristal. FIS vs. Flaseco.	No conviene proceso FIS.	Conclusiones basadas en el comportamiento del SRS después de la reacción.	
14	4.5	6.75	11.25	1.5	2.5	77.3	6.2	Comparar procesos Glosal exp. vs. mechot.	No es factible integración a Glosal.		
15	4.5	6.75	11.25	1.5	2.5	69.7	6.6	Adición de Glosal al principio.	Adición lenta de Glosal es favorable.		
16	4.53	6.3	11.25	1.45	2.5	83.9	4.8	Reacción sin neutralizar.	Parce necesario neutralizar.		
17	3.75	5.6	10.0	1.49	2.67	85.9	6.4	Reproducibilidad de reacción.	Rendimiento normal/ líquido alto.	Se nota problema de reactivos.	
18	4.58	5.6	10.0	1.22	2.2	84.9	6.6	Repetir No 17/ problemas de rendimiento.	Las relaciones molares son críticas.	Se añadió por error mucho Glosal.	
19	4.0	5.6	10.0	1.4	2.5	82.0	9.3	Repetir No 17/ problemas de rendimiento.	La calidad de Acetaldehído se deteriora.	Se encontró que ACH Merck era 61.73%.	
20	0.53	0.75	1.13	1.4	2.5	76.6	4.4	Repetir No 17/ problemas de rendimiento.	La calidad de Acetaldehído se deteriora.	Acetaldehído GINEX también mal (78%).	
21	1.5	2.75	3.75	1.65	2.5	84.4	4.76	Repetir No 17/ problemas de rendimiento.	La calidad del Glosal se deteriora.	El Glosal usado tenía mucho sedimento.	
22	4.0	5.6	10.0	1.4	2.5	86.52	6.76	Repetir No 17/ problemas de rendimiento.	La exactitud del rendimiento es 2.75%.	Análisis de Glosal tiene error de 15%.	
23	4.0	5.6	10.0	1.4	2.5	79.37	11.3	Repetir No 22.	El nuevo Glosal aún son problemas.	Se usó Glosal 89% pero tuvo pH 1.3 Se adicionó el Glosal más despacio que el Amónico.	
24	4.0	5.6	10.0	1.4	2.5	90.3	6.2	Repetir No 22/obtener rendimiento Glosal.	Dependiendo de la concentración de Glosal, el rendimiento es de 64.3 a 92.8	Hay incertidumbre en el análisis de Glosal.	

GLA = Glosal ACH = Acetaldehído H₂O = Inicial P.A. = Paratoluido Me = Reacción Mol = Molécula

* Rendimiento global

BIBLIOGRAFIA CAPITULO III

- 1 W.H. Hatcher and Brodie, Canadian Journal of Research 4,574 (1931); The Polymerization of Acetaldehyde.
- 2 Poland Patent 57126, P. 109672 (March 31, 1969) to Synteza; Chem. Abstr. 90823 _ P Glyoxal (Synteza) and Chem. Abstr. 21534 W Glyoxal (Basf).
- 3 Anthony R. Ronzio and T.D. Wauch, Organic Syntheses 22,11 (1942); Glyoxal Bisulfite.
- 4 P. Salomaa, Acta. Chem. Scand 10,2,306-310 (1956).
- 5 U.S. Patent 4,146,731 (1979) to Nippon Gohsei, and Japan Patent 129,240 (1980).
- 6 B.A.S.F. AG., Ger. 932.369 (1952); Ger 933.987 (1953)
- 7 Nobel Bozel, Fr. 1,326.605 (1962).
- 8 P. Salomaa, Acta. Chem. Scand 10,2,311 .
- 9 C.L. Arcus and B.A. Jackson 2022 (1964); Chem. and Ind.
- 10 Redziszewski, Ber 15, 1493 (1882).
- 11 M.R. Grimmett, Adv. Heterocyclic chem. 12,103 (1970), 27,241 (1980)
- 12 Nobel Hoechst Chimic, Fr. 2,306,203 (1975).
- 13 Bases Tecnológicas proporcionadas por una Compañía llamada " FABRICA ITALIANA SINTETICA ", al que hemos denominado como Proceso F.I.S.

IV.- SEPARACION DEL 2-METILIMIDAZOL

PAGINA

1.	INTRODUCCIÓN	152
2.	DESTILACIÓN FRACCIONADA	154
3.	RUTAS, ALTERNATIVAS Y ANÁLISIS DE RIESGOS	
3.1	ANTECEDENTES	157
3.2	PROCESO FIS	158
3.3	EXPERIMENTACIÓN	159
3.3.1	ANÁLISIS EXPERIMENTAL	160
3.3.2	CONCLUSIONES DE LA EXPERIMENTACIÓN	161
4.	FLASHEO	
4.1	DESCRIPCIÓN	165
4.2	RESULTADOS DEL FLASHEO	167
4.3	CONCLUSIONES DEL FLASHEO	168
5.	CRISTALIZACIÓN	
5.1	BASES PARA LA CRISTALIZACIÓN	171
5.2	RESULTADOS DE LA CRISTALIZACIÓN	173
5.3	CONCLUSIONES DE LA CRISTALIZACIÓN	180
6.	CONCLUSIONES DE LA SEPARACIÓN	181
	BIBLIOGRAFIA	184

1. INTRODUCCION

La tendencia de las sustancias a mezclarse íntima y espontáneamente es una manifestación de la Segunda Ley de la Termodinámica, la cual establece que todos los procesos naturales tienden a incrementar la entropía o aleatoriedad del universo. Para separar una mezcla de especies en productos de diferente composición, debemos crear un aparato, sistema o proceso que suministre el equivalente al trabajo termodinámico a la mezcla, de tal manera que la separación ocurra.

Debemos definir los procesos de separación como aquellos que transforman una mezcla de sustancias en dos o más productos que difieran uno de otro en composición (1) .

Los métodos que se probaron en la separación del 2-MIZ se fundamentan en tres puntos : el primero, por la experiencia adquirida en Plantas de este tipo; el segundo, por la síntesis heurística de procesos; y el tercero, por el proceso evolutivo de separaciones (2) (3) .

La purificación del 2-MIZ consiste en pasar de una solución al 13% a un sólido de alta pureza.

Este procedimiento siempre empieza con la concentración del producto evaporando agua y otros volátiles, seguido por algún proceso de purificación.

A continuación se describe el desarrollo de los procesos de purificación evaluados.

* * * * *

2. DESTILACION FRACCIONADA

El primer proceso de purificación evaluado fue la destilación del producto. Esta idea surgió de la apariencia del producto BASF (escamas) el cual fue obtenido aparentemente por algún tipo de destilación.

Para este proceso se diseñó una columna de destilación de 2 pulgadas de diámetro y un metro de altura, empacada con anillos rashing de $\frac{1}{2}$ de pulgada de vidrio.

Esta columna también estaba provista de un sistema para reflujo variable.

La reacción R₂ se utilizó para llevar a cabo una destilación directa (sin reflujo) a presión atmosférica. Los resultados indicaron que efectivamente el producto se podía purificar separando el 2-MIZ del Imidazol y dejando los pesados en la olla. Así, se alcanzó una restificación del 90.92% de 2-MIZ y 8.84% de Imidazol en el segundo corte al 95.53% de 2-MIZ y 1.73% de Imidazol en el último corte.

Al final de la destilación se obtuvo un producto blanco de composición 92.19% de 2-MIZ y 2.46% de Imidazol y un producto amarillo de 89.23% de 2-MIZ y 3.54% de Imidazol (TABLA 4.1).

Debido al punto de fusión elevado del 2-MIZ (137 - 141°C), no fue posible operar la columna con reflujo parcial (el producto se solidificaba en el receptor).

Se buscó repetir la destilación directa con los productos de la reacción R₂S, producidos a partir de Glicoxal obtenido por experimentación. El resultado no fue satisfactorio; al final de la destilación ocurrió una explosión seria.

Finalmente, se optó por cancelar el desarrollo de esta opción a partir del riesgo de explosión del 2-MIZ bajo calentamiento.

TABLA 4.1
DESTILACION FRACCIONADA DE 2 MIZ

CUANTIFICACION POR EL METODO DE ESTANDAR INTERNO, DEL 2-MIZ PRODUCTO FINAL, DE LOS DIFERENTES
CORTE EFECTUADOS EN LA DESTILACION FRACCIONADA.

<u>MUESTRA</u>	<u>P.F. (°C)</u>	<u>% IMIDAZOL</u>	<u>% 2-MIZ</u>	<u>% PESADO</u>	<u>% H₂O</u>	<u>% ACUMULATIVO</u>
BASF	137 - 140	1.82	97.62	0.01	0.8	100.25
CORTE 2	105 - 130	8.84	90.92	0.95	3.35	104.6
CORTE 3	117 - 133	7.03	90.14	0.27	1.74	99.18
CORTE 4	130 - 140	2.27	94.21	--	1.46	97.94
CORTE 5	128 - 138	1.73	95.63	--	1.48	98.84
BLANCO (Producto Final)	131 - 137	2.46	92.19	N.D.	2.01	96.66
AMARILLO (Producto Final)	123 - 134	3.54	89.23	N.D.	2.25	95.02

P.F. = Punto de Fusión

Las muestras fueron cuantificadas al adicionar una cantidad conocida de estándar (4-MIZ) y comparadas frente al estándar de BASF.

El corte 5 fue el más cercano a BASF con 95.63% de pureza. El producto final se obtuvo con doble coloración. Para fines comerciales sólo interesa el producto blanco.

3. RUTAS, ALTERNATIVAS Y ANALISIS DE RIESGOS

3.1 ANTECEDENTES

En base a los acontecimientos ocurridos en la destilación fraccionada, se creyó conveniente evaluar los siguientes puntos :

- A) Determinar una ruta alternativa y evitar una operación que implique un calentamiento excesivo del 2-MIZ .

- B) Estudiar a fondo el accidente y determinar su factibilidad.

Para A) se encontró y estudió un procedimiento alterno en una tecnología desarrollada por Fábrica Italiana Sintética (Proceso FIS). Se determinó la calidad y rendimiento obtenidos bajo este Proceso.

Para B) se propuso un diseño de experimentos para estudiar el riesgo de explosión en la Operación Flash, analizando las causas posibles y

determinando los parámetros críticos de temperatura, presión y concentración.

3.2 PROCESO FIS

A partir del problema de la explosión del 2-MIZ bajo calentamiento, se investigó el Proceso FIS, el cual evita el calentamiento de 2-MIZ a más de 120°C. Este Proceso consiste en concentrar el 2-MIZ en reacción hasta llegar a 10 - 15% de agua y dejar que se cristalice al enfriar. Estos cristales son filtrados y las aguas madres son nuevamente cristalizadas (dejándolas en reposo por 48 horas) para obtener más producto.

Las reacciones Rx13 y Rx14 se utilizaron para evaluar este Proceso con 2-MIZ hecho con Glixal, obtenido por experimentación y con Glixal HOECHST y compararlo con el Proceso de Flasheo.

Los resultados no fueron satisfactorios. Se evaporó la reacción Rx14 (Glixal HOECHST) hasta llegar a 107°C (nunca se precisó a qué temperatura se tenía que llegar para obtener 10 - 15% H₂O).

Los cristales obtenidos tuvieron 81.12% de pureza a una eficiencia de 70.3% . Los resultados de la reacción Rx13 (Glicoxal experimental) fueron peores, dado el alto contenido de sales.

Dos fases se formaron en la concentración y se cristalizaron por separado. De la fase orgánica se obtuvieron cristales de 80.3% de pureza y 36.7% de eficiencia.

Los cristales de la fase acuosa eran de menor cantidad y obviamente contaminados con pesados y sales.

En base a estos resultados se puede concluir que la cristalización FIS da bajo rendimiento y una pureza inaceptable. Específicamente, este proceso no elimina la contaminación de sales y la cristalización en agua da como resultado una pérdida considerable de producto.

3.3 EXPERIMENTACIÓN

El Procedimiento de Síntesis de 2-MI2 se podía dividir en dos partes según su grado de integración :

- A) 2-MIZ a partir de Acetaldehído
- B) 2-MIZ a partir de Glioxal Comercial

3.3.1 ANÁLISIS EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo seis experimentos utilizando 2-MIZ obtenido en las reacciones Rx13 y Rx14, con objeto de comparar su comportamiento en base al Glioxal del que proceden (TABLA 4.2).

Los experimentos realizados con 2-MIZ base Glioxal experimental, llegan a un calentamiento en el que la temperatura aumenta violentamente y se hace incontrolable (GRAFICA 4.1). A esta temperatura la denominamos temperatura crítica de operación y corresponde a la temperatura de ebullición del 2-MIZ a presión atmosférica.

Sin embargo, el disparo de temperatura no ocurre instantáneamente, si no después de una hora de operación, lo cual obviamente relaciona dicho disparo con la concentración de impurezas en el 2-MIZ flasheado. Esta misma relación se confirma al observar el comportamiento de temperatura en los experimentos realizados con 2-MIZ base Glioxal comer-

cial, donde nunca ocurre un disparo crítico y donde la concentración de sales inorgánicas es inferior.

A una presión de 10 mmHg (presión de vacío), la temperatura de operación disminuye notablemente y con ello disminuye también la posibilidad de alcanzar una temperatura crítica de operación que pudiera provocar una explosión en el proceso.

3.3.2 CONCLUSIONES DE LA EXPERIMENTACIÓN

Es claro que existen diferencias notables en los comportamientos del 2-MIZ según la procedencia de síntesis. La cantidad de sales inorgánicas contenidas en el 2-MIZ sintetizado a partir de Glioxal experimental es considerablemente mayor al material sintetizado a partir de Glioxal comercial. La meta a lograr en la síntesis del Glioxal experimental, debe ser igualar la calidad de un Glioxal comercial (bajo contenido de deidos).

Existe una temperatura crítica de operación, la cual debe ser evitada

con un margen amplio y disminuir el riesgo aún para material con poca cantidad de sales inorgánicas.

En un proceso normal de flash de 2-MIZ se debe evitar la acumulación de sales inorgánicas en la olla, pues ésta podría llevar a situar el sistema a un punto equiparable al que tiene riesgo de explosión. De tal, que es básica la limpieza al término de la operación flash.

Es factible realizar la separación inicial del 2-MIZ por un Proceso Flash a vacío dentro de los márgenes de máxima seguridad.

Estableciéndose condiciones de operación adecuadas para lograr máxima eficiencia y sobre todo con la certeza de saber las condiciones críticas en donde se encuentra el riesgo.

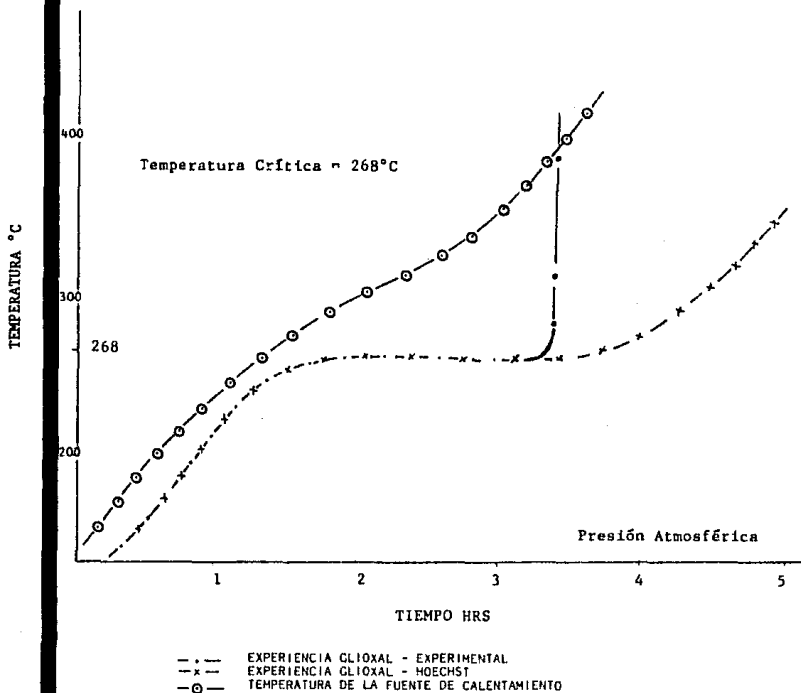
TABLA 4.2
EXPERIMENTACION OP. FLASH 2-MIZ

EXPERIMENTO Núm.	EQUIPO	TIPO CALENTAMIENTO	2 MIZ DE	PRESION	TEMP. (OP).	OBSERVACIONES
1	T. Ensaye	Mantilla Elec.	Glx. Experimental	Atm.	270	Disparo de temp. 267°C → 397°C
2	T. Ensaye	Mantilla Elect.	Glx. Experimental	Atm.	270	Explosión.
3	T. Ensaye	Mantilla Elect.	Glx. Hoechst	Atm.	270	Sin problema.
4	T. Ensaye	Mantilla Elect.	Glx. Hoechst	Atm.	370	Sin problema.
5	Matraz	Baño Aceite	Glx. Hoechst	10mmHg	200	Sin problema.
6	Matraz	Baño Aceite	Glx. Hoechst	10 mmHg	220	Sin problema. Procedimiento a optimizar.

OP = OPERACION

GRAFICA 4.1

TEMPERATURA VS. TIEMPO OP. FLASH 2-MIZ



4. FLASHEO

Una vez analizada la factibilidad de realizar la separación del 2-MIZ por un Proceso Flash a vacío, se determinó la eficiencia y el grado de pureza que se podía alcanzar con este Procedimiento.

4.1 DESCRIPCIÓN

La mayor parte del agua en la reacción es eliminada a 95°C y 10 mmHg de vacío absoluto. El 2-MIZ concentrado es transferido a un baño de aceite para calentar a mayor temperatura. Para asegurarse de que el material fluya para esta transferencia, tiene que efectuarse cuando aún contiene aproximadamente 30 - 40% de agua y a una temperatura de 95°C .

El flasheo del 2-MIZ se lleva a cabo calentando gradualmente a 10 mmHg de vacío hasta llegar a 200°C .

Entre 100°C y 150°C el resto del agua se elimina. A 150°C el 2-MIZ empieza a destilar. Es importante mantener la trayectoria de los vapores arriba de 140°C, el punto de fusión del 2-MIZ. En el laboratorio, el material se colectó en un receptor a 20 - 30°C con capacidad suficientemente grande para asegurar que todos los vapores se condensaran y no hubieran pérdidas en la línea de vacío.

Una trampa (pulmón) después del receptor redujo aún más las pérdidas. En Planta se recomienda usar un escamador para procesar directamente el material. Esto evitará la aglomeración del material en forma de un sólido duro y difícil de manejar, como ocurrió en el Laboratorio.

Al final del flasheo, el destilado adquiere un color amarillento y contiene una impureza de apariencia aceitosa. Se cree que el último 10% del material flasheado contiene esta impureza.

Al llegar a una temperatura de 200°C se agota el 2-MIZ en la olla, quedando aproximadamente un 3% de material.

Este material es de la consistencia del asfalto y difícil de remover. En el Laboratorio se elimina por medio de un baño de Sosa y Metanol. Para el manejo en Planta hay varias opciones que quedan por ser probadas.

4.2 RESULTADOS DEL FLASHEO

En los siete flasheos que se efectuaron, la eficiencia promedio ha sido de $91.4\% \pm 6.8\%$ con una pureza de $87.5\% \pm 2.0\%$ (promedio de 5 resultados - TABLA 4.3 -). No obstante se obtuvo un 97.5% de eficiencia en la reacción Rx14 y un 96.2% en la reacción Rx24 con purezas de 89.5% y 88.9% respectivamente.

Se cree que estos últimos valores son más representativos.

Cabe mencionar que la reacción Rx24 es la única experiencia que tuvo resultado satisfactorio en la reacción y flasheo con una eficiencia acumulada de 86.9% hasta ese punto.

El 2-MIZ hecho con Glioxal obtenido experimentalmente (reacción Rx13) tuvo baja eficiencia (73.1%) y muy baja pureza (76.4%), quizás debido a la gran cantidad de sales en la olla.

Una buena reacción con un mínimo de impurezas, tales como Imidazol, propicia una mejor pureza y aparentemente una mejor eficiencia en el flasheo. Las reacciones 14 y 24, que tenían 4.2% de Imidazol, dieron los mejores resultados.

Otras impurezas presentes en el material flasheado no fueron identificadas. Estas representan de 4.6% a 7.37% (por diferencia entre la suma de los componentes y 100%) y afectan la pureza, la apariencia del material flasheado y aparentemente la eficiencia, como puede verse en la reacción Rx16 .

Tampoco se identificaron otros factores probablemente de tipo operacional. Debido a esto se obtuvieron bajos resultados en dos flasheos (Reacciones Rx17 y Rx18).

4.3 CONCLUSIONES DEL FLASHEO

Se considera que la eficiencia típica del flasheo es de $97\% \pm 1\%$ y la pureza de $90\% \pm 1\%$ si se parte de un material con 4.2% de Imidazol y menos del 5.0% de otras impurezas aún no identificadas. Estas impurezas pueden bajar la eficiencia al 93.6% y la pureza al 84%, lo cual también afectaría a un proceso de purificación posterior.

Los siguientes puntos son motivo de un análisis más profundo :

- A) ¿Qué son y cuál es el origen de las impurezas no identificadas ?
- B) ¿Cómo se puede optimizar el flasheo de un material con alto contenido de impurezas ?

TABLA 4.3
FLASHEO DE 2 MIZ

REACCION	REACCION		FLASHEO					P = 10 mm Hg.		COMENTARIOS
	$\% \eta_R$	$\% \text{IMZ}$	$\% 2\text{MIZ}$	$\% \text{IMZ}$	$\% \text{RES}$	$\% \text{H}_2\text{O}$	$\% \Delta$	$\% \eta_F$	$\% \eta_T$	
Rx-13	77.9	9.2	76.4	5.2	4.9	4.73	8.8	73.1	56.9	Reacción con Glixal experimental color anaranjado.
Rx-14	77.3	4.2	89.5	2.9	1.0	2.0	4.6	97.8	75.6	Comparación con Rx-13 Glixal Hoechst.
Rx-16	85.9	6.9	83.9	6.73	-	2	7.37	93.6	80.4	Color-crema beige aceitoso.
Rx-17	85.9	8.4	-	-	-	-	-	-	-	No salió el flasheo.
Rx-18	86.9	6.6	87.1	6.03	0.6	2	4.27	78.8	68.5	Rendimiento de flasheo muy bajo color crema -ligeramente aceitoso.
Rx-19	82.0	9.1	87.9	10.2	0.85	2	0	90.8	74.5	Color crema blanco.
Rx-24	90.3	4.2	89.9	3.9	-	2.21	3.99	96.2	86.9	Color blanco.
PROMEDIO		4.5	87.5 \pm 2		0.49 \pm .4		4.0 \pm 2.2	91.4 \pm 6.8		
				3.4 \pm .5						

η_R = Rendimiento de Reacción
 η_F = Rendimiento de Flasheo
 η_T = Rendimiento Total
 $\% \Delta$ = Contenido de impurezas no identificadas
 IMZ = ImizadoI
 2MIZ = 2 Metil Imidazol

5. CRISTALIZACION

Como último paso en la separación del 2-MIZ, buscando un alto grado de pureza sin sacrificar fuertemente el rendimiento, se decidió analizar el método de cristalización que es utilizado en el Proceso FIS, pero utilizando solventes más selectivos que el agua que solubiliza por igual al 2-MIZ y al Imidazol.

La cristalización se utilizó como proceso posterior a la separación del 2-MIZ por flasheo a vacío.

5.1 BASES PARA LA CRISTALIZACIÓN

Con base a los datos de solubilidad para los Imidazoles publicados por Klaus Hofmann (4) y a los experimentos llevados a cabo en el laboratorio, se recomendó la mezcla de solventes Acetona/Xileno para el proceso de cristalización con una relación 2-MIZ/solvente de 4.3 y

una relación Xileno/Acetona de 1.54 .

Apoyados en estos datos, se decidió llevar a cabo la optimización de la cristalización.

Como meta de la optimización, se decidió obtener 2-MIZ al 99% como producto final, ya que la pureza del 2-MIZ afecta el rendimiento en la reacción de obtención del Nitrometilimidazol (NMIZ) y además, el rango de pureza del 2-MIZ comercial varía en el mercado mexicano del 75 al 99% .

Fueron evaluados los efectos de los siguientes factores durante la cristalización :

- El porcentaje de Agua en el 2-MIZ flasheado
- La proporción de Xileno/Acetona
- La temperatura de cristalización
- La pureza (porcentaje 2-MIZ) del material flasheado

5.2 RESULTADOS DE LA CRISTALIZACIÓN

Se llevaron a cabo once cristalizaciones, los resultados de los cuales están en la TABLA 4.4 .

En los experimentos A-1, A-2 y A-3, se evaluó el efecto de la humedad remanente en el 2-MIZ flasheado. La GRAFICA 4.2 muestra que la humedad reduce drásticamente el rendimiento de la cristalización. Por consiguiente el material flasheado con un promedio de 2% de humedad, tiene que ser secado antes de la cristalización. Una humedad de 1.0% como máximo se usó para el resto de los experimentos. La humedad en Planta se deberá reducir al mínimo.

En los experimentos A-4, A-5 y A-6 se evaluó la relación Xileno/Acetona, manteniendo la relación 2-MIZ/Solvente en 4.3 . El propósito es de minimizar la cantidad de Acetona para aumentar el rendimiento pero manteniendo la pureza. La relación óptima encontrada fue de 2.05% (GRAFICA 4.3).

El efecto de la temperatura se evaluó en los experimentos A-5 (10°C) y A-7 (0°C). En este caso la pureza bajó a 98.3% a 0°C sin un nota--

ble incremento en la eficiencia (de hecho, la eficiencia fue más baja, pero esto debe de haber ocurrido porque los experimentos se hicieron en diferente ocasión).

Hasta este punto, todos los experimentos se hicieron usando material flasheado de 92.2%, obtenido del proceso de destilación fraccionada evaluado, y no con material de 89 - 91%, la pureza típica del material flasheado. Esto fue porque durante la optimización se buscó manejar una pureza superior e inferior de la promedio, con objeto de obtener un mejor rango del comportamiento de la cristalización con la calidad del 2-MIZ .

Con los experimentos A-5, A-8, A-9 y A-10 se investigó el efecto de la pureza del material flasheado. En la GRAFICA 4.4 se ve que manteniendo la relación de 2-MIZ/Solvente y de Xileno/Acetona constantes, la pureza y la eficiencia bajan cuando se cristaliza material flasheado de menor pureza.

Finalmente, en el experimento Rx24, se trató de obtener una eficiencia global del proceso de 2-MIZ, llevando el material de reacción a producto final.

En este caso, la cristalización tuvo una pureza de 99.19% y una eficiencia de 83.2% en el primer corte. En la GRAFICA 4.4 se ve que ésta

representa una pureza mayor y una eficiencia poco inferior a lo que indican las curvas para un material flasheado con 90.93% de pureza. Esto indica que otros factores, como la cantidad de impurezas, afectan la cristalización. No obstante, el resultado obtenido en la reacción Rx24 parece ser indicativo de lo que se puede esperar en Planta en la cristalización.

La segunda cosecha se intentó en tres ocasiones, aumentando la relación de Xileno/Acetona a 3.2 para incrementar el rendimiento, de acuerdo a la tendencia obtenida en la GRAFICA 4.2, dando purezas que variaron entre 89.1% y 96.75% y con un incremento a la eficiencia de la cristalización de 6 a 7% . Esto indica que si se mantiene el Imidazol a menos de 4.0%, este material es recuperable en la primera cristalización.

El producto cristalizado aún después de ser filtrado, está contaminado de solvente, Xileno en su mayoría.

El solvente es eliminado por secado en vacío o a una temperatura cerca de 120°C (el punto de ebullición del Xileno).

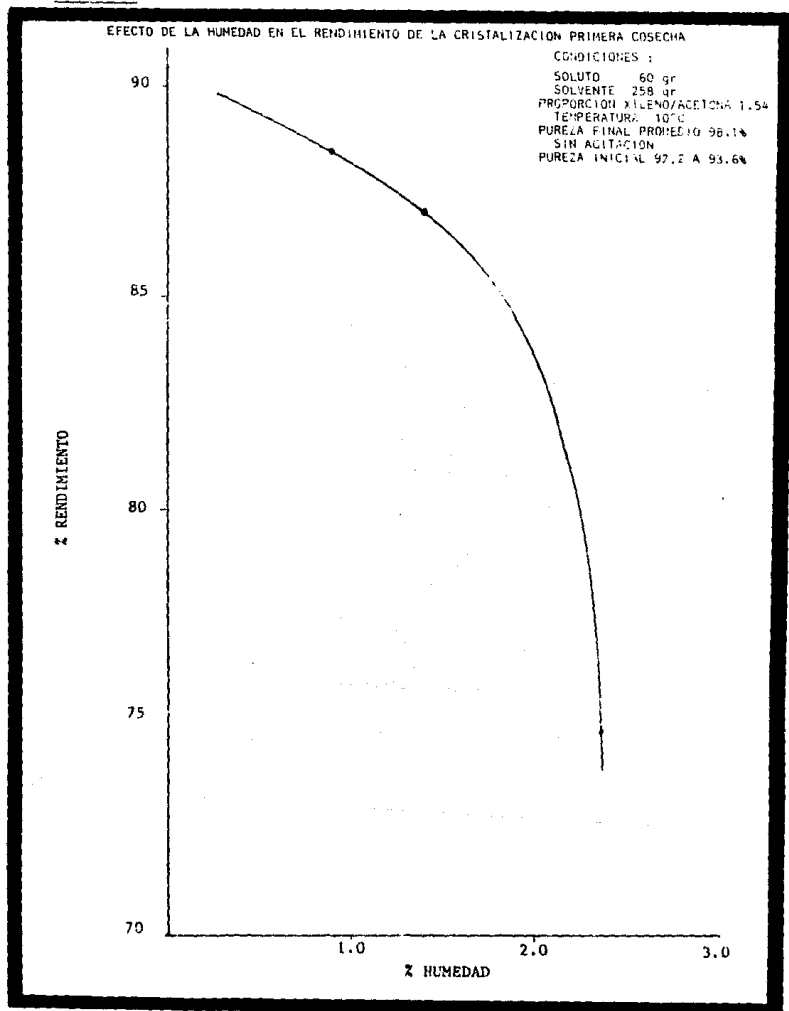
Es preferible usar vacío, pues el 2-MIZ se decolora a alta temperatura.

TABLA 4.4
CRISTALIZACIONES DE 2-MIZ

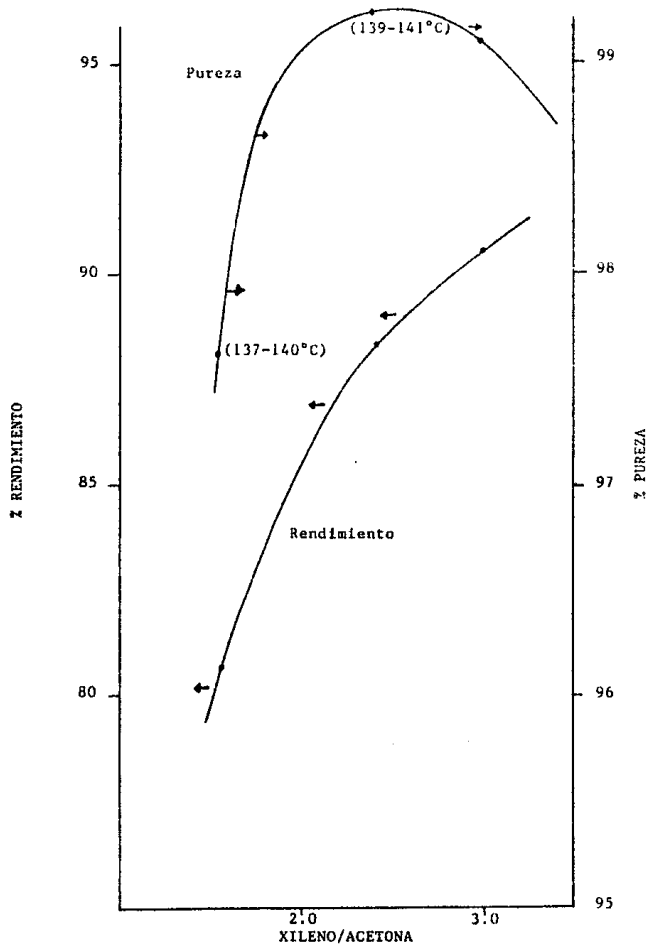
	A=1	A=2	A=3	A=4	A=5	A=6	A=7	A=8	A=9	A=10	Rx = 24
TEMPERATURA CARGAS	10° C	10° C	10° C	10° C	10° C	10° C	0° C	10° C	10° C	10° C	10° C
2 MIZ (gr)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	313.3
% 2 MIZ	92.2	93.1	93.6	93.5	93.5	93.5	93.5	83.85	87.05	87.92	90.93
% IMID	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	6.76	6.03	10.2	4.02
% H ₂ O	2.37	1.39	.89	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.68	0.68	1.0
XILENO / gr	156.3	156.3	156.3	156.3	173	173	173	173	173	173	903.3
ACETONA (gr)	101.7	101.7	101.7	101.7	85	64.5	85	85	85	85	443.8
X / A	1.54	1.54	1.54	1.54	2.04	3.0	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04
1a. COSECHA (gr)	53.4	57.3	58.7	47.2	49.78	51.2	49.15	35	42.9	43.3	238.96
% 2 MIZ	98.63	97.0	98.8	97.6	99.21	98.63	98.3	92.37	95.31	95.51	99.19
% IMZ	T	1.22	1.4	0.63	0.78	1.54	0.7	2.9	4.0	3.6	0.79
% H ₂ O	0.43	0.3	0.27	-	-	-	0.27	3.04	1.59	1.34	-
P.F. °C	-	-	-	131-140	139-141	-	143-145	-	129-135	132-140	140-143
% RENDIMIENTO CRISTALIZACION η_c	74.80	87.2	88.67	81.2	88.03	90.1	86.12	64.26	78.2	78.6	83.2
2a. COSECHA (gr)					4.12				4.5	4.3	
XILENO											
ACETONA					3.2				3.2	3.2	
X / A					94.43				89.1	89.6	
% 2 MIZ					3.7				7.91	9.03	
% PESADOS					0.80						
% H ₂ O											
P.F. (°C)					135-140				118-132	116-130	
% RENDIMIENTO η					58.0				35.0	33.8	
% RENDIMIENTO ADICIONAL η_{ad}					6.94				7.6	7.23	
% RENDIMIENTO TOTAL η_T					94.97				85.8	85.83	

2-MIZ/CRISTALIZACION DE PRODUCTO FLASHEADO

GRAFICA 4.2

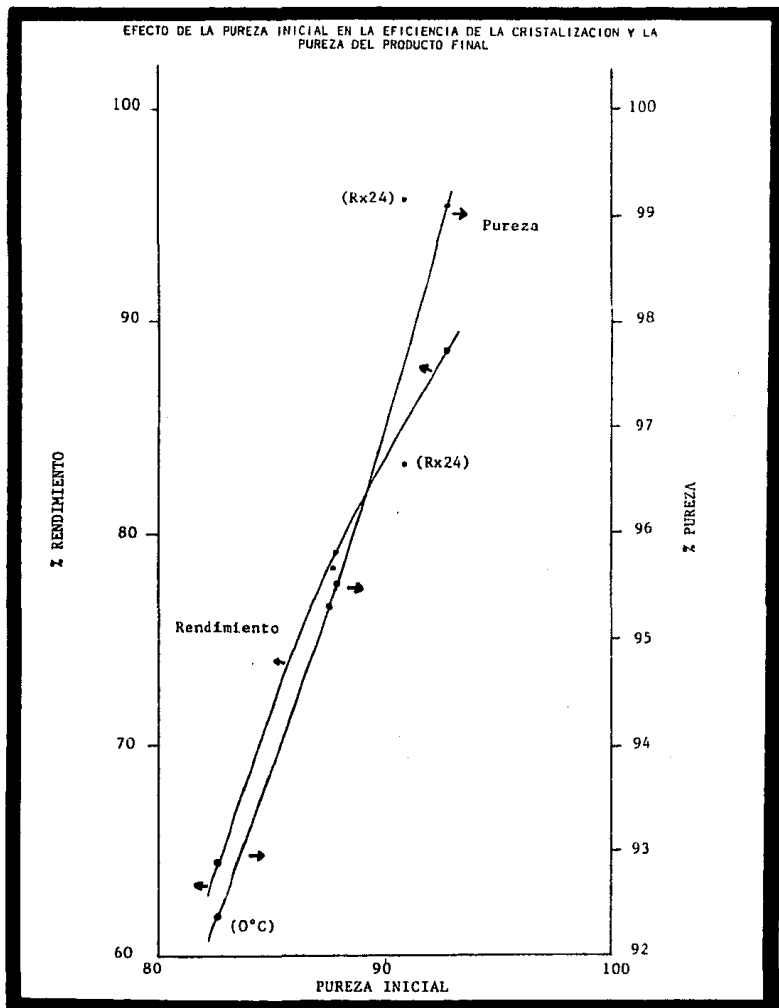


EFECTO DE LA PROPORCIÓN XILENO/ACETONA EN EL RENDIMIENTO Y LA PUREZA DE LA CRISTALIZACIÓN - PRIMERA COSECHA



2-MIZ/CRISTALIZACION DEL PRODUCTO FLASHEADO

GRAFICA 4.4



5.3 CONCLUSIONES DE LA CRISTALIZACIÓN

De acuerdo con el comportamiento de la cristalización del producto ___ flasheado con respecto a la pureza inicial, la proporción de Xileno/ Acetona y el grado de humedad, los resultados obtenidos en la reacción R24 se pueden generalizar para un 2-MIZ flasheado de 89 a 91% de pureza y 4.2% o menos de Imidazol.

Esto indica una cristalización de 99% de pureza y 53% de eficiencia _ en la primera cosecha.

Una segunda cosecha de aproximadamente 94% de 2-MIZ y 3 a 4% de Imida₂ sol aumenta la eficiencia de 6 a 7%, recirculando este material al ___ sistema de flasheo del siguiente lote sin afectar la pureza final del producto.

No se estudió una tercera cosecha, pero ésta tendría un rango de recuperación limitado por la restricción en el nivel de 2-MIZ .

No se investigaron los siguientes puntos :

1. Determinar la eficiencia de la recuperación de solventes.
2. Evaluar la recuperación mediante una tercera cosecha.

6. CONCLUSIONES DE LA SEPARACION

De los procesos de purificación evaluados, se ha elegido el siguiente procedimiento :

La solución de 2-MIZ es calentada bajo vacío hasta llegar a la temperatura en la cual la mayor parte del agua es eliminada.

En el Laboratorio usando un rotavapor a 10 mmHg de vacío absoluto se eliminó prácticamente toda el agua a 90°C, dejando atrás el 2-MIZ como un sólido pastoso. Posteriormente el 2-MIZ se flashó bajo vacío de 10 mmHg absoluto en un baño de aceite hasta llegar a 220°C .

El material obtenido fue secado para reducir la humedad a un máximo de 1.0% y subsecuentemente fue cristalizado en una mezcla Xileno/Acetona para obtener el producto final.

Evaporando un poco de solvente de las aguas madres, se obtuvo una segunda cosecha de menor pureza que se recircula al siguiente lote.

Finalmente, quedan por recuperarse los solventes y obtener una tercera cosecha que puede ser parcialmente recuperada para obtener más 2-MIZ (la recuperación de este material no fue evaluada).

El límite de recuperación del 2-MI2 está en el control de la impureza Imidazol en el producto final.

Se reportó una eficiencia de 97% \pm 1% con una pureza de 90% \pm 1% en el flasheo y una eficiencia del 89% \pm 1% con una pureza de 99% en la cristalización de dos cosechas.

Usando las eficiencias ya expuestas para cada proceso, las siguientes eficiencias se obtienen :

η REACCION	X	η FLASHEO	X	η CRISTALIZACION	= RENDIMIENTO GLOBAL
.88	X	.97	X	.83 (UNA COSECHA)	= 70.8%
.88	X	.97	X	.89 (DOS COSECHAS)	= 76 %

Los resultados obtenidos con la reacción R₂₄ son comparables :

η REACCION	X	η FLASHEO	X	η CRISTALIZACION	= RENDIMIENTO GLOBAL
.903	X	.962	X	.832 (UNA COSECHA)	= 72.3%

No obstante es preciso enfatizar que todos los resultados expuestos _
dependen de la exactitud de los análisis analíticos.

En el caso del rendimiento global el error de + 3.0% absoluto en el _
análisis de Glioxal podría afectar los resultados.

De hecho si se usa el análisis del Proveedor (40%), el rendimiento po
dría bajar de 3 a 4% .

BIBLIOGRAFIA CAPITULO IV

- 1 King C.J., Separation Processes (Mc-Graw-Hill, ed) p.1, Book Company, U.S.A. ___ (1980).
- 2 Giral, Ingeniería de Procesos (Alhambra, ed.), México (1981).
- 3 Rugarcía, Ingeniería de Procesos, Universidad Iberoamericana, México (1981).
- 4 Hoffman Klaus, Imidazole and its derivatives (Interscience Publishers), Part 1, ___ New York (1953).

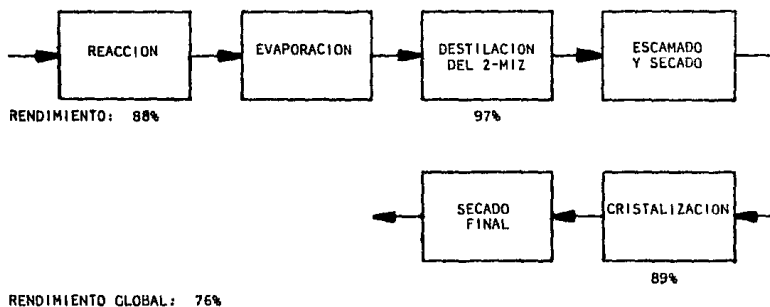
V.- DISEÑO DE LA PLANTA

	<u>PAGINA</u>
1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	
1.1 INTRODUCCIÓN	186
1.2 SISTEMA DE REACCIÓN	188
1.3 SISTEMA DE EVAPORACIÓN DEL AGUA	190
1.4 SISTEMA DE DESTILACIÓN FLASH	191
1.5 SISTEMA DE ESCAMADO Y SECADO	192
1.6 SISTEMA DE CRISTALIZACIÓN	193
2. BASES DE DISEÑO	
2.1 CAPACIDAD DE LA PLANTA	195
2.2 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE PROCESO	195
2.3 CRITERIOS DE DISEÑO	196
3. BALANCE DE MATERIALES	199
BIBLIOGRAFIA	209

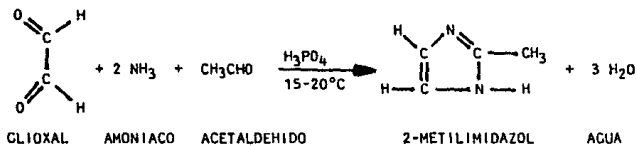
1.- DESCRIPCION DEL PROCESO

1.1 INTRODUCCIÓN

El diagrama de bloques del proceso es el siguiente:



Reacción :



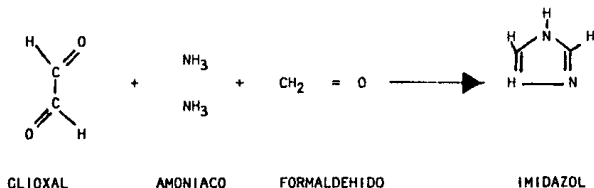
En el proceso de obtención del 2-Metil Imidazol intervienen como materias primas :

Glioxal	40%
Acetaldehído	99%
Amoniacó	26%
Carbonato de Sodio	26%
Acido Fosfórico	86%
Xileno	
Acetona	

La solución de Glioxal contendrá, además, formaldehído hasta un 9% como máximo, ácidos orgánicos como el Acético en un 1.6% máximo y trazas de cenizas.

Debido al formaldehído contenido en el Glioxal, se llevará a cabo, conjuntamente con la reacción de obtención del 2-MIZ, la reacción de síntesis del Imidazol.

El formaldehído puede originar el Imidazol en el desdoblamiento del Glioxal bajo la influencia del Amoniacó (1) :



Por tanto, el Imidazol (IM2) será la impureza más importante en el producto final, el cual contendrá además, en muy bajo porcentaje, sales de ácidos débiles, agua y cenizas.

1.2 SISTEMA DE REACCIÓN

1. Se carga en un mezclador Glioxal al 40% y se lleva al 20% adicionando agua. Se agrega lentamente la solución de Carbonato de Sodio hasta llevar la solución a $\text{pH}=7$.

Luego se adiciona ácido fosfórico (86%) para llevar la solución a $\text{pH}=5.5$.

Por la baja cantidad que se requiere de carbonato de sodio y ácido fosfórico, estos materiales se pueden mantener en tambos, sin necesidad de contar con tanques de almacenamiento.

2. El acetaldehído se almacena en un tanque a 3 Kg/cm^2 de presión para mantenerlo en estado líquido a temperatura ambiente.

El acetaldehído es el primero de los reactivos en transferirse al reactor equipado con un agitador y un serpentín por el que circula salmuera (agua, sal y dicromato) a -6°C , y que se mantiene a 2 Kg/cm^2 de presión.

La adición es del 40% de exceso con respecto al Glioxal y se hace lentamente.

Se adiciona agua al reactor para crear una solución molar al 50% de acetaldehído en agua.

3. *Comienza la adición del Hidróxido de Amonio (26%) y de la solución del Glioxal proveniente del mezclador al reactor.*

La adición del Hidróxido de Amonio se comienza antes para asegurar un exceso del 25% en la reacción.

La adición de los reactivos toma 4 horas sin exceder la temperatura de 20°C .

Se requiere un sistema de control de la adición.

4. *Se requiere de una agitación turbulenta en el reactor o de un sistema de recirculación.*

La presión de diseño (3 Kg/cm²) del reactor es adecuada para mejor manejo del acetaldehído.

El gradiente de temperatura de la salmuera es de -6 a 0 °C .

La presión al sistema se logra con la inyección de nitrógeno.

Después de 3 horas del término de la adición, la reacción concluye (2) y los productos se transfieren al sistema de evaporación de agua.

1.3 SISTEMA DE EVAPORACIÓN DEL AGUA

1. El sistema de evaporación está compuesto de un tanque de vacío que opera a 21 cm Hg y está provisto de un deflector interior, para separación de vapor de agua; una bomba centrífuga y un evaporador tipo calandria.
2. La mezcla de reacción se transfiere al tanque de vacío, desde donde se lleva por circulación forzada, a través de una bomba centrífuga, al evaporador tipo calandria provisto de un haz de tubos. Por la carcasa del evaporador circula vapor a 7 Kg/cm², el cual se condensa. El gradiente de temperatura del evaporador es de 20 a 70°C .
3. Los vapores se envían a un condensador tubular vertical, operando con agua de enfriamiento en la carcasa, cuyo gradiente va de 18 a 38°C .
Los condensados se envían a un tanque vertical a través del cual se logra el vacío al sistema por medio de un eyector.
4. La mezcla de reacción se concentra hasta un 30-40% de agua para asegurar que el material pueda ser manejado y transferido al equipo de destilación como un líquido pastoso.
El proceso de evaporación del agua tiene una duración de 3 horas.

1.4 SISTEMA DE DESTILACIÓN FLASH

1. Una vez hecha la evaporación, la mezcla se transfiere al sistema de destilación del 2-MIZ, operado a 10 mm Hg de vacío.
2. El sistema consta de un tanque destilador agitado y con serpen--
tín de calentamiento, un condensador de tubo y coraza, y un tan-
que vertical para los condensados de 2-MIZ, a través del cual se
logra el vacío por medio de una bomba de vacío de sello de acei-
te.
3. La mezcla en el tanque de destilación se calienta gradualmente _
de 70 a 200°C y a 10 mm Hg de vacío, utilizando como medio de ca-
lentamiento aceite móvil térmico a 250°C .
El gradiente de temperatura del aceite es de 250 a 230 °C .
4. El agua y el Xileno remanentes en la mezcla se separan instantí-
damente, casi en su totalidad, al entrar al destilador.
Al llegar a 150°C el 2-MIZ comenzará a destilar. Es importante
mantener la trayectoria de los vapores arriba de 145°C .
Al llegar a 200°C se agota el 2-MIZ del destilador.
5. Los vapores de 2-MIZ son llevados al condensador operado con acei-
te móvil térmico a 140°C y el condensado es transportado a un _
tanque vertical con chaqueta de calentamiento y aislado, por el

que circula también aceite térmico a 140°C para mantenerlo en estado líquido.

El gradiente de temperatura del aceite en el condensador es de 140 a 154°C .

6. Los pesados en el fondo del destilador se desechan una vez terminada la operación.
El proceso de destilación del 2-MIZ tiene una duración de dos horas.

1.5 SISTEMA DE ESCAMADO Y SECADO

1. Por medio de una bomba centrífuga, el 2-MIZ fundido se envía a un escamador de banda enfriado con agua a 18°C .
2. Las escamas son transferidas entonces a un secador de cono operado a 21 cm Hg de vacío y calentado con vapor de agua a 3 Kg/cm² a través de la chaqueta hasta lograr la separación de la humedad ligada al 2-MIZ, que a esa presión ocurre a 100°C .
La humedad remanente en el 2-MIZ no debe ser mayor al 1% .
El proceso de secado dura en promedio dos horas.

1.6 SISTEMA DE CRISTALIZACIÓN

1. El sistema consta de un cristalizador de doble fondo, tapa elíptica, fondo cónico, provisto de serpentín de calentamiento/enfriamiento periférico interior y agitador tipo propela; centrífuga tipo canasta horizontal; receptor de aguas madres rectangular con torretas para base de bomba; bomba vertical para recircular aguas madres centrifugadas; y secador de cono a vacío con chaqueta de calentamiento.
2. El 2-MIZ escamado y seco es pesado y adicionado al cristalizador al que se agregan los solventes Xileno y Acetona en proporción solvente/2-MIZ de 4.3 y Xileno/Acetona de 2.04 . Se calienta el cristalizador hasta 55°C, circulando vapor de agua a 3 Kg/cm² por el serpentín.
3. El enfriamiento se realiza de 55 a 5°C . El punto de nucleación tiene lugar a 10°C . El medio de enfriamiento debe de mantener el gradiente de temperatura de 15°C con respecto a los solventes para evitar la excesiva cristalización del 2-MIZ en el serpentín. La cristalización tiene una duración de 6 horas. Para el enfriamiento se combinan agua a temperatura ambiente y salmuera.

4. El producto de la cristalización se centrifuga y se transporta al secador de cono , que opera a 21 cm Hg de vacío y es calentado con vapor de agua a 3 Kg/cm², a través de la chaqueta hasta alcanzar los 139°C, temperatura a la que se evapora el Xileno líquido al 2-MIZ .
El proceso de secado dura aproximadamente 2 horas.
5. El producto del secado es finalmente envasado.
6. Las aguas madres separadas en la centrifuga se transfieren al cristalizador, que se calienta con vapor a 3 Kg/cm² de 5 a 84°C, para evaporar parte de la mezcla Xileno/Acetona y enviarlos al sistema de recuperación de solventes.
7. Después de la evaporación parcial de solventes, la mezcla se enfría nuevamente hasta los 5°C, reactivando el proceso de cristalización.
8. El producto de la segunda cristalización se centrifuga y envía al sistema de destilación flash, a través de una válvula de adición, para integrarse a la mezcla del siguiente lote.
9. Las aguas madres de la segunda cristalización se envían al sistema de recuperación de solventes.

2.- BASES DE DISEÑO

2.1 CAPACIDAD DE LA PLANTA

En base al análisis del mercado, se determinó conveniente llevar a cabo el diseño de una Planta productora de 2-Metilimidazol, con una capacidad instalada de 120 ton/año, con lo cual quedaría satisfecha la demanda actual del producto en el mercado doméstico y se tendría oportunidad de exportar.

2.2 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE PROCESO

El proceso se diseñó para operar en forma batch, optimizando los tiempos de operación. Por tal motivo, la Planta estará en funcionamiento las 24 horas del día, los 7 días de la semana.

Se considera una semana de vacaciones al año, durante la cual la Planta recibirá el mantenimiento general, por lo que en promedio se trabajará 30 días al mes.

Sobre las bases anteriores, en la FIGURA 5.1 se presenta un diagrama de gantt para los tiempos ocupados por cada etapa del proceso y un diagrama de gantt para el tiempo de operación de cada equipo (despreciando los tiempos de arranque y paro).

Se estima que cada lote consume 32 horas, pero dado que no se ocupa todo el equipo simultáneamente, se pueden tener operaciones distintas en el mismo horario, permitiendo de esta manera obtener un lote por día con suficiente tiempo para dar mantenimiento a los equipos.

Descarga Anual	:	120 tons.
Operación	:	360 días por año.
Factor de Servicio	:	15%
Producción Diaria	:	392.16 Kg/día
No. de Lotes por Día	:	1
Producción por Lote	:	392.16 Kg de 2-MIZ

2.3 CRITERIOS DE DISEÑO

1. Los consumos de carbonato de sodio y ácido fosfórico necesarios para el ajuste del pH del Glioxal, se determinaron por vía experimental.

2. *Las eficiencias alcanzadas en cada etapa del proceso, se determinaron a través de las pruebas de reacción y separación realizadas en el laboratorio y planta piloto.*
3. *Se contará con los siguientes servicios auxiliares:*
 - Vapor a 3 y 7 Kg/cm²,*
 - Agua de enfriamiento a 15°C,*
 - Salmuera a -6°C,*
 - Aceite térmico a 250 y 140°C,*
 - Amoniaco.*
4. *No se llevará a cabo el diseño de la planta para la recuperación de los solventes Xileno y Acetona, así como el diseño requerido para la obtención de las condiciones a las que se utilizarán los diferentes servicios auxiliares, por considerarse objeto de un estudio posterior al que propone la presente tesis. Sin embargo se estimarán los costos y redimientos de cada una de estas operaciones.*
5. *Se tratará de estandarizar el dimensionamiento de los equipos de proceso principales con objeto de obtener un ahorro en su precio de compra y refacciones.*
6. *Las propiedades físicas y termofísicas de los reactivos, productos y algunas de las impurezas que los acompañan, se enumeraron para facilitar su manejo durante el cálculo del balance de materiales y energéticos en la TABLA 5.1.*

PROPIEDADES FISICAS Y TERMOFISICAS DE REACTIVOS, PRODUCTOS E IMPUREZAS

TABLA 5.1

COMPONENTE	FORMULA	PH	PUNTO DE FUSION NORMAL °C	PUNTO DE EBULLICION °C		GRAVEDAD ESPECIFICA a (°C)	CONSTANTES CRITICAS		
				NORMAL 760 mm Hg	VACIO 10 mm Hg		Tc °K	Pc atm.	Yc cm ³ /g/mol
<u>REACTIVOS</u>									
Glicol	C ₂ H ₂ O ₂	58.04	15	51		1.27 sol. 40% (20)	495.8	58.036	186
Acetaldehído	CH ₃ CHO	44.05	-123.5	21	- 38	0.783 (18)	461.2	44.0	-
Amoníaco	NH ₃	17.03	- 77.7	- 33.35		0.9041 sol. 26% (20)	405.6	111.5	72.6
Carbonato de Sodio	Na ₂ CO ₃	105.99	851			2.53 (20)			
Acido Fosfórico	H ₃ PO ₄	98	42.35	-½ H ₂ O, 213		1.6976 sol. 86% (25)			
<u>PRODUCTOS</u>									
2-Metil Imidazol	C ₄ H ₆ N ₂	82.1	142-146	268	150	1.036 (s) (18) 0.6873 (liq)	818.7	43.579	289
Imidazol	C ₃ H ₄ N ₂	68.08	90-91	256	143	0.6405 (liq)	820.7	51.121	234
Agua	H ₂ O	18.02	0.0	100	11.23	1.000 (s)	647.4	218.3	56
<u>IMPUREZAS EN REACTIVOS</u>									
Formaldehído	CH ₂ O	30.03	- 92	- 19.5	- 88	1.067 (aire = 1) 0.815 (liq) (-20)			
Acido Acético	CH ₃ COOH	60.05	16.7	118.1		1.049 (liq) (70) 1.266 (sol.) (16.6)	594.8	57.1	170.9
<u>SOLVENTES</u>									
Acetona	CH ₃ COCH ₃	58.08	- 94.6	56.5	- 31.1	1.082 (20)	508.7	46.6	216.7
Xileno	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.16	- 47.4	139.3	28.3	0.864 (20)	617.0	35	376

3.- BALANCE DE MATERIALES

La FIGURA 5.2 muestra el diagrama de flujo de proceso de la Planta propuesta para la producción del 2-Metilimidazol, considerando que el producto de la segunda cristalización será recirculado al sistema de destilación flash del siguiente lote en proceso.

En la TABLA 5.2 se muestra la lista de equipo para dicho diagrama.

Los cálculos para el balance de materiales se desarrollaron en base al diagrama de flujo presentado en la FIGURA 5.3, que desglosa las corrientes del diagrama de la FIGURA 5.1 que considera la utilización del equipo durante el desarrollo de cada etapa del proceso, ya que se trata de un sistema batch.

Los resultados del balance de materiales por corriente, se muestran en la TABLA 5.3 .

TIEMPOS DE ETAPAS DEL PROCESO Y OPERACION DE EQUIPOS

FIGURA 5.1

P R O C E S O	HORAS																																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32		
Neutralización Glixal.	XX	XX																																
Adición de Reactivos.				XXXXXX																														
Reacción.							XXXXXX																											
Evaporación.										XXXXXX																								
Flasheo.											XXXX																							
Secado de 2-MIZ Crudo.															XXXX																			
Cristalización 1																XXXXXXXXXXXXXXXX																		
Centrifugación 1																																		
Vaporización Solventes.																										XX	XX							
Cristalización 2																																		
Centrifugación 2																																		
Secado de 2-MIZ																											XX	XX						

E Q U I P O S	HORAS																																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32		
Neutralizador de Gix	XX	XX																																
Reactor.				XXXXXXXXXXXXXXXX																														
Evaporador.										XXXXXX																								
Destilador Flash 2-MIZ														XXXXX																				
Tqe. 2-MIZ Condensado.														XXXXX																				
Secador a vacío 2-MIZ Crudo																XXXX																		
Cristalizador.																	XXXXXXXXXXXXXXXX									XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Centrifuga.																																		
Secador a vacío 2-MIZ																																		

TABLA 5.2

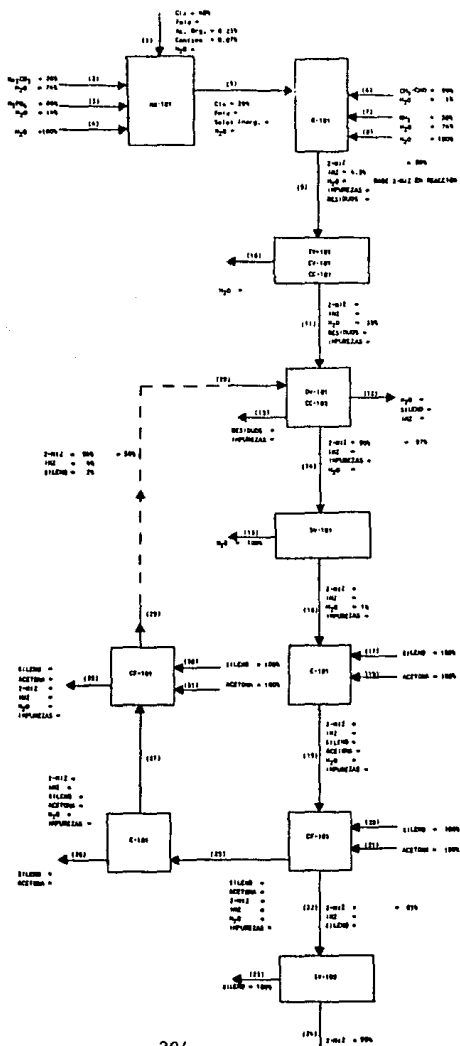
LISTA DE EQUIPO DEL PROCESO 2-MIZ

B-101	Bomba Centrífuga para Glioxal Industrial
B-102	Bomba Centrífuga para Amoniaco
B-103	Bomba Centrífuga para Acetaldehído
B-104	Bomba Centrífuga para Glioxal Neutro
B-105	Bomba Centrífuga para Mezcla de Reacción
B-106	Bomba Centrífuga para Evaporación
B-107	Bomba Centrífuga para 2-MIZ Condensado
B-108	Bomba Centrífuga para Acetona
B-109	Bomba Centrífuga para Xileno
B-110	Bomba Vertical para Aguas Madres
BV-101	Bomba de Vacío
CC-101	Condensador/Enfriador de vapor
CC-102	Condensador de 2-MIZ
C-101	Cristalizador
CF-101	Centrífuga
DV-101	Destilador Flash a Vacío de 2-MIZ
ES-101	Escamador
EV-101	Evaporador de Calandria
NX-101	Neutralizador de Glioxal
R-101	Reactor
RC-101	Receptor de Aguas Madres
SV-101	Secador Rotatorio de 2-MIZ Crudo
SV-102	Secador a Vacío de 2-MIZ

TC-101	Tanque de Vapor Condensado
TC-102	Tanque de 2-MIZ Condensado
TP-101	Tanque de Almnto. a Presión de Acetaldehído
TQ-101	Tanque de Almnto. atm. de Glioxal
TQ-102	Tanque de Almnto. atm. de Amoniacó
TQ-103	Tanque de Almnto. atm. de Acetona
TQ-104	Tanque de Almnto. atm. de Xileno
TV-101	Tanque de Vacío para Evaporación

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE PRODUCCION DEL 2-METILIMIDAZOL

FIGURA 5.3



BALANCE DE MATERIALES PARA EL PROCESO DE OBTENCION DEL 2-METILIMIDAZOL

TABLA 5.3

BASE : 396.23 Kg 2-MIZ/LOTE

L I N E A	GLIOXAL 40%		N ₂ O 26%		H ₃ PO ₄ 86%		H ₂ O 100%		ACETALDEHIDO 99%		AMONIACO 26%		H ₂ O 100%		19)			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)		
COMPONENTE	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%		
Glisoxal	353.77	40.0							353.77	19.3								
Formaldehído	79.60	9.0							79.60	4.3								
Ac. Orgánicos	2.21	0.2																
Cenizas	0.62	0.1																
Agua	448.14	50.7	32.72	74.0	3.18	13.8	884.43	100.0	1,368.48	74.5	3.80	1.0	739.04	74.0	150.00	100.00	2,567.79	76.3
Carbonato de Sodio			11.50	26.0														
Acido Fosfórico					19.81	86.2												
Pesados e Impurezas									34.14	1.9							335.38	10.0
Acetaldehído										375.97	99.0							
Amoniaco												259.67	26.0					
2-Metilimidazol																	440.54	13.1
Imidazol																	20.78	0.6
Acetona																		
Xileno																		
T O T A L	884.34	100.0	44.22	100.0	22.99	100.0	884.43	100.0	1,835.99	100.0	374.77	100.0	998.71	100.0	150.00	100.00	3,364.49	100.0

TABLA 5.3 (CONTINUA)

XILENO 100% ACETONA 100%

L I N E A	(10)		(11)		(12)		(13)		(14)		(15)		(16)		(17)		(18)		
	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	
Glicoxal																			
Formaldehído																			
Ac. Orgánicos																			
Cenizas																			
Agua	2,138.84	100.0	428.95	35.0	417.90	99.6			11.06	2.1	5.84	100.0	5.22	1.0					
Carbonato de Sodio																			
Ácido Fosfórico																			
Pasados e Impurezas			335.38	27.4			315.92	95.6	19.46	3.7			19.46	3.7					
Acetaldehído																			
Amoníaco																			
2-Metil Imidazol			440.54	35.9			14.59	4.4	472.55	90.0			472.55	91.0					
Imidazol			20.78	1.7	0.71	0.2			22.02	4.2			22.02	4.2					
Acetona																		734.43	100.0
Xileno					1.06	0.2											1,498.32	100.0	
T O T A L	2,138.84	100.0	1,225.65	100.0	419.67	100.0	330.31	100.0	525.09	100.0	5.84	100.0	519.25	100.0	1,498.32	100.0	734.43	100.0	

TABLA 5.3 (CONTINUA)

L I N E A	XILENO 100%		ACETONA 100%				2-MI2 99%											
	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)									
COMPONENTE	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%
Glicolal																		
Formaldehído																		
Ac. Orgánicos																		
Cenizas																		
Agua	5.22	0.7											5.22	0.2			5.22	0.2
Carbonato de Sodio																		
Acido Fosfórico																		
Pesados e Impurezas	19.46	0.7											19.46	0.8			19.46	0.8
Acetaldehído																		
Amoníaco																		
2-Metil Imidazol	472.55	17.2					392.16	97.0			392.16	99.0	80.39	3.3			80.39	3.8
Imidazol	22.02	0.8					4.07	1.0			4.07	1.0	17.95	0.7			17.95	0.8
Acetona	734.43	26.7			36.70	100.0							771.14	31.4	293.63	88.8	477.50	72.4
Xileno	1,498.32	54.4	74.91	100.0			8.05	2.0	8.05	100.0			1,565.18	63.6	37.15	11.2	1,529.03	71.8
T O T A L	2,752.00	100.0	74.91	100.0	36.70	100.0	404.28	100.0	8.05	100.0	396.23	100.0	2,459.34	100.0	330.78	100.0	2,128.55	100.0

PRODUCTO
FINAL

TABLA 5.3 (CONTINUA)

L I N E A	XILENO 100% ACETONA 100%							
	(28)		(29)		(30)		(31)	
COMPONENTE	KG	%	KG	%	KG	%	KG	%
Glicol								
Formaldehído								
Ácidos Orgánicos								
Cenizas								
Agua	5.22	0.2						
Carbonato de Sodio								
Ácido Fosfórico								
Pesados e Impurezas	19.46	0.9						
Acetaldehído								
Amoníaco								
2-Metil Imidazol	33.79	1.6	46.61	93.9				
Imidazol	16.01	0.7	1.95	3.9				
Acetona	501.39	23.0					23.88	100.0
Xileno	1,603.40	73.6	1.06	2.1	76.42	100.0		
T O T A L	2,179.27	100.0	49.62	100.0	76.42	100.0	23.88	100.0

BIBLIOGRAFIA CAPITULO V

- 1 Radziszewski, Ber. 15,1943 (1882)
- 2 Poland Patent 101,864 (Cl. C07D233/58, Feb. 12, 1972), Andziej Zmodzin (to Chemiczna Spoldzielnia Pracy " Synteza "); Sec. C.A. 92: 6532 W .
- 3 Austin, D.G. Chemical Engineering Drawings Symbols. George Godwin Limited-London Halsted Press. Hohn Wiky & Sons. 1sr. ed. Part 1 New York (1979).
- 4 F.D. Rossini, D.D. Wagman y otros , " Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties ", U.S. National Bureau of Standards. Circ. 500 (1952).
- 5 E.I. du Pont de Nemours & Co. Ammonia Department, Chemical Division, Experimental Station.
- 6 Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hidrocarbons and Related Compounds ". American Petroleum Institute Research Project 44 . Thermodynamics Research Center, Texas A & M . University College Station, Texas (un proyecto continuo).
- 7 International Critical Tables, Vol. 5, pp 115-116, 122-125 Mc Graw-Hill.
- 8 International Critical Tables, Vol. 5, pp 148-150 Mc Graw-Hill.
- 9 Handbook of Chemistry. Handbook Publishers.
- 10 Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Publishing, Co.

VI.- BALANCE DE CALOR Y DIMENSIONAMIENTO
DE EQUIPOS

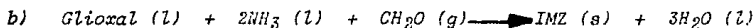
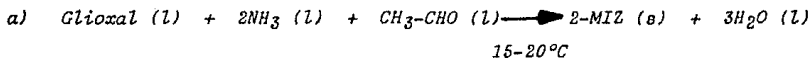
PAGINA

1.	DETERMINACIÓN DEL CALOR DE REACCIÓN	213
2.	REQUERIMIENTOS DE ENFRIAMIENTO EN EL REACTOR R-101	221
3.	REQUERIMIENTOS DE CALOR EN EL SISTEMA DE EVAPORACIÓN	222
4.	REQUERIMIENTOS DE CALOR EN EL SISTEMA DE DESTILACIÓN	227
5.	REQUERIMIENTOS DE CALOR EN EL SECADOR SV-101	236
6.	REQUERIMIENTOS DE CALOR EN EL CRISTALIZADOR C-101	240
7.	REQUERIMIENTOS DE CALOR EN EL SECADOR SV-102	253
8.	DIMENSIONAMIENTO DEL REACTOR R-101	
8.1	CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL TANQUE	256
8.2	CÁLCULO DE LA LONGITUD DEL SERPENTÍN	260
8.2.1	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR ____ POR EL LADO DEL TUBO	260
8.2.2	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR ____ POR EL LADO DE LA ÁGITACIÓN	263

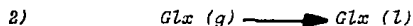
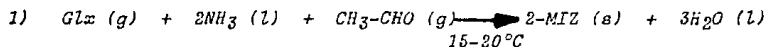
9.	DIMENSIONAMIENTO DEL EVAPORADOR TV-101	
9.1	CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE VAPOR GENERADA POR UNIDAD DE TIEMPO	268
9.2	CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL TANQUE	275
10.	DIMENSIONAMIENTO DEL DESTILADOR DV-101	
10.1	CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE VAPOR GENERADA POR UNIDAD DE TIEMPO	287
10.2	CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL TANQUE	289
10.3	CÁLCULO DE LA LONGITUD DEL SERPENTÍN	294
10.3.1	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR _____ POR EL LADO DEL TUBO	294
10.3.2	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR _____ POR EL LADO DE LA AGITACIÓN	297
11.	DIMENSIONAMIENTO DEL CRISTALIZADOR C-101	
11.1	CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE ACETONA-XILENO EVAPORADA POR UNIDAD DE TIEMPO	303
11.2	CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL CRISTALIZADOR	304
11.3	CÁLCULO DE LA LONGITUD DEL SERPENTÍN	309
11.3.1	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR _____ POR EL LADO DEL TUBO	309
11.3.2	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR _____ POR EL LADO DE LA AGITACIÓN	311
	BIBLIOGRAFIA	314

1.- DETERMINACION DEL CALOR DE REACCION

Reacciones que se llevan a cabo :



Reacción (a) :



<u>COMPUESTO</u>	<u>ΔH_F° Kcal/g-mol</u>	<u>ΔH_v nbp. Kcal/g-mol</u>
Glx (g)	-67.8	6.94 (51°C)
NH ₃ (l)	-16.06	
CH ₃ -CHO (g)	-39.72	5.86 (21°C)
CH ₂ O (g)	-28.29	
2MIZ (s)	11.8 ± 0.65	
IMZ (s)	14.6 ± 0.8	
H ₂ O (l)	-68.3174	

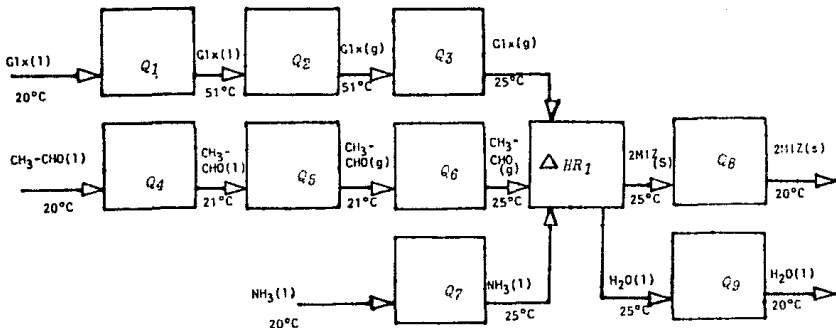
$$\Delta H_{R1} = 3(-68.3174) + 11.8 - [(-39.72) + 2(-16.06) + (-67.8)]$$

$$\Delta H_{R1} = -53.5122 \text{ Kcal/g-mol Glx (Glx (g) y CH}_3\text{-CHO (g))}$$

$$\Delta H_{R1} = -53.5122 \frac{\text{Kcal}}{\text{g-mol[Glx]}} \quad (5.3641 \frac{\text{Kmol[Glx]}}{\text{lote}}) \quad (\frac{1000 \text{ g-mol}}{\text{Kmol}})$$

$$\Delta H_{R1} = -287,043.52 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

ESQUEMA REACCION (a) :



$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + \Delta HR_1 + Q_8 + Q_9$$

Cálculo de Q_1 :

$$Q = mC_p \Delta T$$

$$C_p \text{Glx}(L) = 25.32 \text{ cal}/(\text{g-mol})(^\circ\text{K})$$

$$Q_1 = (5.3641 \frac{\text{Km}^3\text{L Glx}}{\text{lote}}) (25.32 \frac{\text{cal}}{\text{g-mol}^\circ\text{K}}) (324-293)^\circ\text{K} (\frac{1000\text{g-m}^3\text{L}}{\text{Km}^3\text{L}}) \frac{\text{kcal}}{(1000\text{cal})}$$

$$Q_1 = 4,210.37 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Cálculo de Q_2 :

$$Q = m\Delta H_v$$

$$\Delta H_v \text{Glx} = 6.94 \text{ Kcal/g-mol a } 51^\circ\text{C}$$

$$Q_2 = (5.3641 \frac{\text{Km}^3\text{L Glx}}{\text{lote}}) (6.94 \frac{\text{Kcal}}{\text{g-mol}}) (1000 \frac{\text{g-m}^3\text{L}}{\text{Km}^3\text{L}})$$

$$Q_2 = 37,226.69 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Cálculo de Q_3 :

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C_p dt$$

$$C_p = 7.036 + (1.89 \times 10^{-2})T + (1.228 \times 10^{-5})T^2 - (13.956 \times 10^{-9})T^3 \frac{\text{cal}}{(\text{g-mol})^\circ\text{K}}$$

$$Q_3 = \frac{(5.3641 \text{ kmol GL})}{\text{lots}} \left[(7.036)(298-324) + (1.89 \times 10^{-2}) \frac{(298)^2 - (324)^2}{2} \right. \\ \left. + (1.228 \times 10^{-5}) \frac{((298)^3 - (324)^3)}{3} - (13.956 \times 10^{-9}) \frac{((298)^4 - (324)^4)}{4} \right] \\ \frac{\text{cal}}{\text{gmol}} \quad \frac{(1000 \text{ gmol})}{\text{kmol}} \quad \frac{\text{Kcal}}{(1000 \text{ cal})}$$

$$Q_3 = -1,808.14 \frac{\text{Kcal}}{\text{lots}}$$

Cálculo de Q_4 :

$$Q = m C_p \Delta T$$

$$C_p = 28.8 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}$$

$$Q_4 = \frac{(5.3641 \text{ kmol AOH})}{\text{lots}} (28.8 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}) (294-293)^\circ\text{K} \frac{(1000 \text{ gmol})}{\text{kmol}} \frac{\text{Kcal}}{(1000 \text{ cal})}$$

$$Q_4 = 154.49 \frac{\text{Kcal}}{\text{lots}}$$

Cálculo de Q_5 :

$$Q = m \Delta H_v$$

$$\Delta H_{v, \text{AOH}} = 5.86 \frac{\text{Kcal}}{\text{g-mol}} \text{ a } 21^\circ\text{C}$$

$$Q_5 = \frac{(5.3641 \text{ kmol AOH})}{\text{lots}} (5.86 \frac{\text{Kcal}}{\text{gmol}}) (1000 \frac{\text{gmol}}{\text{kmol}})$$

$$Q_5 = 31,433.49 \frac{\text{Kcal}}{\text{lots}}$$

Cálculo de Q_6 :

$$Q = m \int C_p dT$$

$$C_p \Delta c_H = 4.19 + (3.164 \times 10^{-2})T - (0.515 \times 10^{-5})T^2 - (3.8 \times 10^{-8})T^3 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}$$

$$Q_6 = \frac{(5.3641 \text{ kmol AOH})}{\text{Lote}} \left[(4.19)(298-294) + (3.164 \times 10^{-2}) \frac{((298)^2 - (294)^2)}{2} - (0.515 \times 10^{-5}) \frac{((298)^3 - (294)^3)}{3} - (3.8 \times 10^{-8}) \frac{((298)^4 - (294)^4)}{4} \right] \frac{\text{cal}}{\text{gmol}} \cdot \frac{(1000 \text{ gmol})}{\text{kmol}} \frac{\text{Kcal}}{(1000 \text{ cal})}$$

$$Q_6 = 275.05 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

Cálculo de Q_7 :

$$Q = m C_p \Delta T$$

$$C_p \text{NH}_3 = 20.90 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}$$

$$Q_7 = \frac{(10.7282 \text{ kmol NH}_3)}{\text{Lote}} (20.90 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}) (296-293)^\circ\text{K} \frac{1000 \text{ gmol}}{\text{kmol}} \frac{\text{Kcal}}{1000 \text{ cal}}$$

$$Q_7 = 1,121.09 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

Cálculo de Q_8 :

$$Q = m C_p \Delta T$$

$$C_p \text{E-MIZ(s)} = 33.40 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}$$

$$Q_8 = \frac{(5.3641 \text{ kmol E-MIZ})}{\text{Lote}} (33.40 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}) (293-298)^\circ\text{K} \frac{(1000 \text{ gmol})}{\text{kmol}} \frac{\text{Kcal}}{(1000 \text{ cal})}$$

$$Q_8 = -895.80 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

Cálculo de Q_9 :

$$Q = mC_p\Delta T$$

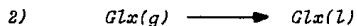
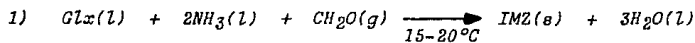
$$C_p H_2O = 18.02 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}$$

$$Q_9 = (16.0922 \frac{\text{kmol } H_2O}{\text{lote}}) (18.02 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}) (293-298)^\circ\text{K} \frac{(1000 \text{ gmol})}{\text{kmol}} \frac{\text{Kcal}}{(1000 \text{ cal})}$$

$$Q_9 = -1,449.91 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

$$Q(a) = -216,872.19 \frac{\text{Kcal}}{\text{turno}}$$

Reacción (b) :



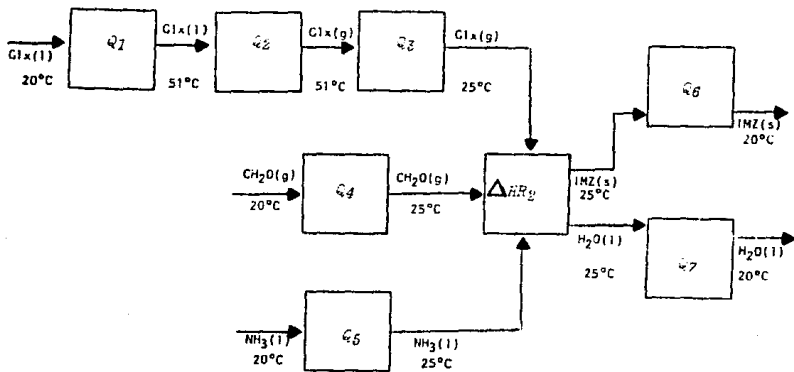
$$\Delta HR_2 = 3(-68.3174) + 14.6 - [(-28.29) + 2(-16.06) + (-67.8)]$$

$$\Delta HR_2 = -62.14 \text{ Kcal/g-molGlx} \quad (\text{Glx}(g))$$

$$\Delta HR_2 = -62.14 \frac{\text{Kcal}}{6\text{-molGlx}} \left(0.3051 \frac{\text{kmolGlx}}{\text{lote}}\right) \frac{(1000 \text{ g-mol})}{\text{kmol}}$$

$$\Delta HR_2 = -18,961.38 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

ESQUEMA REACCION (b) :



Cálculo de Q_1 :

$$Q = mC_p \Delta T$$

$$Q_1 = (0.3051 \frac{\text{kmol GLx}}{\text{lot}}) (25.32 \frac{\text{Kcal}}{\text{kmol} \cdot ^\circ\text{K}}) (324 - 293) ^\circ\text{K}$$

$$Q_1 = 239.5 \frac{\text{Kcal}}{\text{lot}}$$

Cálculo de Q_2 :

$$Q = m \Delta H_V$$

$$Q_2 = (0.3051 \frac{\text{kmol GLx}}{\text{lot}}) (6.94 \frac{\text{Kcal}}{\text{gmol}}) (1000 \frac{\text{gmol}}{\text{kmol}})$$

$$Q_2 = 2,117.59 \frac{\text{Kcal}}{\text{lot}}$$

Cálculo de Q_3 :

$$Q = mC_p\Delta T$$

$$Q_3 = (0.3051 \text{ Km}\phi\text{LGLx}) C_p(g)\text{GLx (IDEM } Q_3(a))$$

$$Q_3 = -108.54 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Cálculo de Q_4 :

$$Q = m \int C_p dT$$

$$C_p \text{CH}_2\text{O}(g) = 5.447 + (0.9739 \times 10^{-2})T + (0.1703 \times 10^{-5})T^2 - (2.078 \times 10^{-9})T^3$$

$$Q_4 = (0.3051 \frac{\text{Km}\phi\text{LGLx}}{\text{lote}}) [5.447 (298-293) + (0.9739 \times 10^{-2}) \frac{((298)^2 - (293)^2)}{2} + (0.1703 \times 10^{-5}) \frac{((298)^3 - (293)^3)}{3} - (2.078 \times 10^{-9}) \frac{((298)^4 - (293)^4)}{4}]$$

$$Q_4 = 12.85 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Cálculo de Q_5 :

$$Q = mC_p\Delta T$$

$$Q_5 = (0.6103 \frac{\text{Km}\phi\text{LNH}_3}{\text{lote}}) (20.90 \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}\phi\text{L}^\circ\text{K}}) (298-293)^\circ\text{K}$$

$$Q_5 = 63.77 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Cálculo de Q_6 :

$$Q = mC_p\Delta T$$

$$C_p \text{IMZ}(s) = 27 \frac{\text{cal}}{\text{gm}\phi\text{L}^\circ\text{K}}$$

$$Q_6 = (0.3051 \frac{\text{Km}\phi\text{L IMZ}}{\text{lote}}) (27 \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}\phi\text{L}^\circ\text{K}}) (293-298)^\circ\text{K}$$

$$Q_6 = -41.19 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Cálculo de Q_7 :

$$Q = mC_p\Delta T$$

$$Q_7 = (0.9154 \frac{\text{KmolH}_2\text{O}}{\text{lots}}) (18.02 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^\circ\text{K}}) (293-298)^\circ\text{K}$$

$$Q_7 = -82.48 \frac{\text{Kcal}}{\text{lots}}$$

$$Q(b) = -16,759.88 \frac{\text{Kcal}}{\text{lots}}$$

$$Q_{\text{reac Tot.}} = -233,632.07 \frac{\text{Kcal}}{\text{lots}}$$

2.- REQUERIMIENTOS DE ENFRIAMIENTO DEL REACTOR R-101

Medio de Enfriamiento : Salmuera

Entra a -6°C y sale a 9°C

$$C_p \text{ Salmuera} = 0.808 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^{\circ}\text{C}}$$

$$\text{Calor a eliminar} : Q_R = -233,632.07 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

$$\text{Por 4 hr. de tiempo de reac.} : Q_R = -58,408.02 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} = 19.31 \text{ Tons. de Refrigeración}$$

$$Q = m C_p \Delta T$$

$$58,408.02 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} = m (0.808 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^{\circ}\text{C}}) (9 - (-6))^{\circ}\text{C}$$

$$m \text{ Salmuera} = \frac{4,819.14 \text{ Kg}}{\text{hr}}$$

$$\text{Densidad de la Salmuera} = 1.19 \text{ kg/lt}$$

$$\text{Flujo de la Salmuera} = \frac{4,049.70 \text{ lt}}{\text{hr}}$$

$$= \frac{1,069.93 \text{ Gal}}{\text{hr}}$$

$$= \frac{17.83 \text{ GPM}}{\text{hr}}$$

3.- REQUERIMIENTOS DE CALOR EN EL SISTEMA DE EVAPORACION

Se desea retirar 2,738.02 Kg H₂O/turmo

En solución acuosa, el agua modifica su calor latente de vaporización. Mediante la ecuación de DUHRING (1) podemos obtener el calor latente de vaporización de la solución :

$$\frac{\lambda_w}{\lambda_s} = \frac{\Delta t'w}{\Delta t's} \left(\frac{t'w}{t's} \right)^2_{abs.}$$

λ_s = calor latente del agua en la solución a temperatura "t" y presión "ps" (presión de vapor de la solución).

λ_w = calor latente del agua pura a temperatura "t'w" pero a "ps" la misma presión que "t"

t's, t'w = puntos de ebullición de la solución y el agua a la misma presión, "ps", "°R" .

$\Delta t's / \Delta t'w$ = variación de las dos curvas de puntos de ebullición en el mismo rango de presión.

$$\lambda_w = 1,005.74 \text{ BTU/lb}$$

$$t'w = 153.6 \text{ °F} = 613.6 \text{ °R}$$

$$t's = 158 \text{ °F} = 618 \text{ °R}$$

Debido al grado de dilución $\Delta t's / \Delta t'w = 1$

Por tanto,

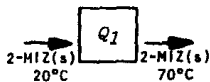
$$\frac{\lambda_w}{\lambda_s} = \left(\frac{613.6 \text{ } ^\circ\text{R}}{618 \text{ } ^\circ\text{R}} \right)^2 = 0.986$$

$$\lambda_s = 1,020.22 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} = 566.79 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

Calor requerido :

Composición de la solución :	H ₂ O	=	2,567.79 Kg
	2-MIZ	=	440.54 Kg
	IMZ	=	20.78 Kg
	Impurezas	=	335.38 Kg
	T O T A L	=	3,364.49 Kg

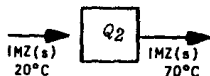
Para el 2-MIZ : $C_p(s) = 33.40 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^\circ\text{K}}$



$$Q_1 = 440.54 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} \left(\frac{\text{Kmol}}{82.1 \text{ Kg}} \right) \left(33.40 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^\circ\text{K}} \right) (343-293)^\circ\text{K}$$

$$Q_1 = 8,961.05 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Para el IMZ : $C_p(s) = 27 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}}$



$$Q_2 = 20.78 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} \left(\frac{\text{Kmol}}{68.08 \text{ Kg}} \right) \left(27 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^\circ\text{K}} \right) (343-293)^\circ\text{K}$$

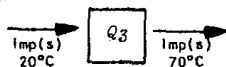
$$Q_2 = 412.06 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Para las Impurezas :

$$C_p(s) = 0.27 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{K}} \text{ (Carbonatos, Nitratos, Fosfatos).}$$

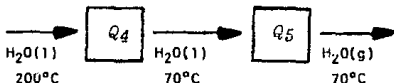
$$Q_3 = \frac{335.38 \text{ Kg}}{\text{lote}} (0.27 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{K}}) (343-293)^\circ\text{K}$$

$$Q_3 = 4,527.63 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$



Para el Agua :

$$C_p(L) = 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}$$



$$Q_4 = \frac{2,567.79 \text{ Kg}}{\text{lote}} (1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}) (70-20)^\circ\text{C}$$

$$Q_4 = 128,389.50 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

$$Q \text{ sensible total} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$$

$$Q \text{ sensible total} = 142,290.24 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Para el Agua que se desea evaporar :

$$Q_5 = 2,138.84 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} (566.79 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}})$$

$$Q \text{ latente total} = Q_5$$

$$Q \text{ latente total} = 1'212,273.12 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Q req. en el evaporador = Q sensible total + Q latente total.

Q req. en el evaporador = $1'354,563.36 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$

Lote

Evaporador EV-101

Medio de Calentamiento : Vapor a 7 Kg/cm^2

$$\left. \begin{aligned} H_{v,\text{sat}} 7 \text{ Kg/cm}^2 &= 1,187.2 \text{ BTU/lb} & 327 \text{ }^\circ\text{F} \\ H_{l,\text{sat}} 1 \text{ Kg/cm}^2 &= 180.1 \text{ BTU/lb} & 212 \text{ }^\circ\text{F} \end{aligned} \right\}$$

$$\lambda_{\text{vap}} 7 \text{ Kg/cm}^2 = 1,187.2 - 180.1 = 1,007.1 \text{ BTU/lb} \\ 559.5 \text{ Kcal/Kg}$$

$$Q = m \lambda_{\text{vap}}$$

$$m \text{ vapor} = \frac{Q}{\lambda_{\text{vap}}} = 1'354,563.36 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}} \left(\frac{1}{559.5 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}} \right)$$

$$m \text{ vapor} = 2,421.02 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}}$$

La evaporación debe durar 3 horas por lote, por tanto :

$$m \text{ vapor} = 2,421.02 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} \left(\frac{\text{Lote}}{3 \text{ hrs}} \right) = \underline{\underline{807.01 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}}}}$$

Condensador CC-101

$$Q \text{ latente} = 1'212,273.12 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

$$Q \text{ sensible} = 2,138.84 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} (1 \text{ Kcal}) (70-60)^{\circ}\text{C}$$

$$Q \text{ sensible} = 21,388.4 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

$$Q \text{ requerido en el Condensador} = 1'233,661.52 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Medio de enfriamiento : Agua a 18°C

$$Q = mC_p \Delta T$$

$$m_{H_2O} = 1'233,661.52 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}} \left(\frac{\text{Kg}^{\circ}\text{C}}{1 \text{Kcal}} \right) \left(\frac{1}{(38-18)^{\circ}\text{C}} \right) = 61,683.08 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}}$$

Para 3 horas de operación por turno :

$$m_{H_2O} \text{ enfriamiento} = 61,683.08 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} \left(\frac{\text{lote}}{3 \text{ hrs}} \right) = 20,561.03 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}}$$

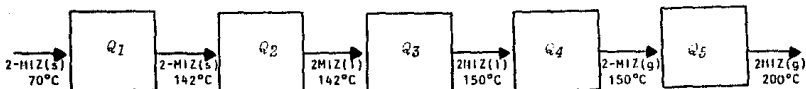
4.- REQUERIMIENTOS DE CALOR EN EL SISTEMA DE DESTILACION

Entran al Sistema :	Agua	=	428.50 Kg
	2-MIZ	=	487.14 Kg
	IMZ	=	23.73 Kg
	Pesados e Impurezas	=	335.36 Kg
	Xileno	=	1.06 Kg

Cálculo del Destilador Flash DV-101 :

El agua a 10 mmHg se evapora a 11.23 °C y el Xileno a 28.3 °C; por lo tanto, al entrar al destilador sufren una vaporización Flash adiabática o isentrópica.

Para el 2-MIZ :



$$Q_1 = 487.14 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} (33.40 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{K}}) (\frac{\text{Km}^3}{\text{Kg}}) (415-343)^\circ\text{K}$$

$$Q_1 = 14,269.01 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

* Cálculo del calor de fusión : $\frac{\Delta H_f}{T_f} = 10$ (para sólidos orgánicos).

ΔH_f = calor de fusión en Kcal/Kgmol

T_f = Temp. de fusión °K

para el 2-MI2 $T_f = 415$ °C

$$\Delta H_f = 10 (415) = 4,151.5 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}}$$

$$Q_2 = 487.14 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (4,151.5 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}}) \left(\frac{\text{Kmol}}{82.1 \text{ Kg}} \right)$$

$$Q_2 = 24,633.15 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

$$Q_3 = 487.14 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (39.1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^\circ\text{K}}) \left(\frac{\text{Kmol}}{82.1 \text{ Kg}} \right) (423-415)^\circ\text{K}$$

$$Q_3 = 1,856.02 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

* Cálculo del calor de vaporización :

Por la ecuación de GORDON-WATSON

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} = \left(\frac{1 - Tr_2}{1 - Tr_1} \right)^{0.38}$$

$$Tr_2 = \frac{T_2}{T_c} \quad Tr_1 = \frac{T_1}{T_c}$$

Tr = Temp. reducida

T_c = Temp. crítica

T = Temp. de vaporización

ΔH = Calor de vaporización a T

Para el 2-MIZ :

$$T_0 = 818.7 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_1 = 12.074 \text{ Kcal/gmol a } 268 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_1 = 541.15 \text{ } ^\circ\text{K (268} ^\circ\text{C)}$$

$$T_2 = 423.15 \text{ } ^\circ\text{K (150} ^\circ\text{C)}$$

$$Tr_1 = \frac{541.15 \text{ } ^\circ\text{K}}{818.7 \text{ } ^\circ\text{K}} = 0.66 \quad Tr_2 = \frac{423.15 \text{ } ^\circ\text{K}}{818.7 \text{ } ^\circ\text{K}} = 0.52$$

$$\Delta H_2 = 12.074 \left(\frac{1 - 0.52}{1 - 0.66} \right) 0.38$$

$$\Delta H_2 = 13.814 \frac{\text{Kcal}}{\text{g-mol}}$$

$$Q_4 = 487.14 \frac{\text{Kcal}}{\text{lotes}} (13.814 \frac{\text{Kcal}}{\text{g-mol}}) \left(\frac{\text{kmol}}{82.1 \text{ Kg}} \right) (1000 \frac{\text{g-mol}}{\text{kmol}})$$

$$Q_4 = 81,965.86 \frac{\text{Kcal}}{\text{lotes}}$$

Para el Gas : $Q = m \int C_p dT$

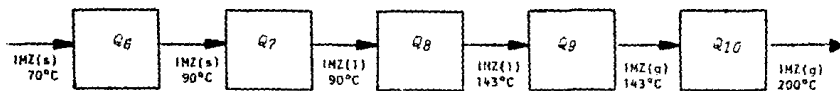
$$C_p \text{ 2-MIZ(g)} = -2.88 + (10.39 \times 10^{-2})T - (5.8235 \times 10^{-5})T^2 + (21.129 \times 10^{-9})T^3 \frac{\text{cal}}{\text{gmol} \cdot ^\circ\text{K}}$$

$$Q_5 = 487.14 \frac{\text{Kcal}}{\text{lotes}} [(-2.88)(473-423)^\circ\text{K} + (10.39 \times 10^{-2}) \frac{((473)^2 - (423)^2)}{2} - (5.8235 \times 10^{-5}) \frac{((473)^3 - (423)^3)}{3} + (21.129 \times 10^{-9}) \frac{((473)^4 - (423)^4)}{4}]$$

$$\frac{\text{cal}}{\text{g-mol}} \left(\frac{\text{kmol}}{82.1 \text{ Kg}} \right) \left(\frac{1000 \text{ g-mol}}{\text{kmol}} \right) \frac{\text{Kcal}}{(1000 \text{ cal})}$$

$$Q_5 = 10,049.31 \frac{\text{Kcal}}{\text{lotes}}$$

Para el IMZ :



$$Q_6 = 22.73 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} \left(27 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmól}^\circ\text{K}} \right) \left(\frac{\text{Kmól}}{68.08 \text{ Kg}} \right) (363-343)^\circ\text{K}$$

$$Q_6 = 180.29 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

* Cálculo del Calor de Fusión :

$$\Delta H_f = 10 (363) = 3,631.50 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmól}}$$

$$Q_7 = 22.73 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} \left(3,631.50 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmól}} \right) \left(\frac{\text{Kmól}}{68.08 \text{ Kg}} \right)$$

$$Q_7 = 1,212.45 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

$$Q_8 = 22.73 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} \left(30.3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmól}^\circ\text{K}} \right) \left(\frac{\text{Kmól}}{68.08 \text{ Kg}} \right) (416-363)^\circ\text{K}$$

$$Q_8 = 536.16 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

* Cálculo del calor de vaporización :

$$\begin{aligned}
 \text{Para el IMZ : } \quad T_c &= 820.7 \text{ } ^\circ\text{K} \\
 \Delta H_1 &= 11.98 \text{ Kcal/gmol} \\
 T_1 &= 529.15 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ (256}^\circ\text{C)} \\
 T_2 &= 416.15 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ (143}^\circ\text{C)}
 \end{aligned}$$

$$Tr_1 = 0.64 \quad Tr_2 = 0.51$$

$$\Delta H_2 = 11.98 \left(\frac{1 - 0.51}{1 - 0.64} \right)^{0.38} = 13.50 \frac{\text{Kcal}}{\text{gmol}}$$

$$Q_9 = 22.73 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} \left(13.50 \frac{\text{Kcal}}{\text{g-mol}} \right) \left(\frac{\text{Km}^3\text{L}}{68.08 \text{ Kg}} \right) \left(\frac{1000 \text{ g-mol}}{\text{Km}^3\text{L}} \right)$$

$$Q_9 = 4,507.14 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

$$\text{Para el Gas : } \quad Q = m \int C_p dT$$

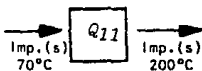
$$C_{pIMZ}(g) = -3.4887 + (8.25 \times 10^{-2})T - (4.9715 \times 10^{-5})T^2 + (9.774 \times 10^{-9})T^3$$

$$\begin{aligned}
 Q_{10} = 22.73 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} & \left[(-3.4887)(473-416) + (8.25 \times 10^{-2}) \frac{((473)^2 - (416)^2)}{2} \right. \\
 & \left. - (4.9715 \times 10^{-5}) \frac{((473)^3 - (416)^3)}{3} + (9.774 \times 10^{-9}) \frac{((473)^4 - (416)^4)}{4} \right]
 \end{aligned}$$

$$\frac{\text{cdL}}{\text{g-mol}} \left(\frac{\text{Km}^3\text{L}}{68.08 \text{ Kg}} \right) \left(\frac{1000 \text{ gmol}}{\text{Km}^3\text{L}} \right) \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}^3\text{L} (1000 \text{ cdL})}$$

$$Q_{10} = 460.70 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Para las Impurezas :



$$C_p(s) = 0.27 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{K}} \quad (2)$$

$$Q_{11} = \frac{335.38 \text{ Kg}}{\text{Lote}} \left(0.27 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{K}} \right) (473-343)^\circ\text{K}$$

$$Q_{11} = 11,771.84 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

$$\begin{aligned} Q \text{ requerido en el Destilador Flash} &= Q_1+Q_2+Q_3+Q_4+Q_5+Q_6+Q_7+Q_8+Q_9+Q_{10}+Q_{11} \\ &= 151,441.92 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}} \end{aligned}$$

Medio de Calentamiento : Aceite Móvil térmico a 250°C

$$C_p \text{ [Kcal/Kg}^\circ\text{C]} = \frac{A}{\sqrt{d_4^{15}}} + B (t-15) \quad \text{--- (2) pp 3-146}$$

$$d = \text{densidad en g/cm}^3$$

$$\text{para aceites derivados del petróleo : } A = 0.415$$

$$B = 0.0009$$

$$d_4^{15} \text{ Aceite} = 0.88 - 0.94 \quad \text{--- (2) pp 3-95}$$

$$\approx 0.91$$

$$Q = m \int C_p dT$$

$$Q = m \int \left[\frac{A}{\sqrt{d_4^{15}}} + B (t - 15) \right] dt$$

Resolviendo :

$$Q = m \left(\frac{A}{\sqrt{a^{15}}} - 15B \right) (T_2 - T_1) + \frac{B}{2} (T_2^2 - T_1^2)$$

$$Q = m \{ 0.42 (T_2 - T_1) + 0.00045 (T_2^2 - T_1^2) \}$$

Sustituyendo :

$$\frac{-151,441.92 \text{ Kcal}}{\text{lote}} = m \{ 0.42 (230 - 250) + 0.00045 ((230)^2 - (250)^2) \}$$

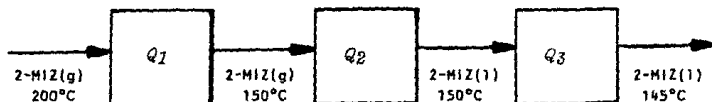
$$\frac{-151,441.92 \text{ Kcal}}{\text{lote}} = - 12.72 m \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

$$m \text{ aceite} = \frac{11,905.81 \text{ Kg}}{\text{lote}}$$

$$m \text{ aceite} = \frac{11,905.81 \text{ Kg}}{\text{lote}} \cdot \frac{\text{lote}}{2 \text{ hrs}} = \underline{\underline{5,952.91 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}}}}$$

Cálculo del Condensador CC-102

Para el 2-MIZ :



Q_1 es equivalente a Q_5 del inciso anterior.

$$Q_1 = -10,049.31 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

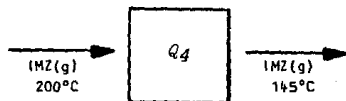
Q_2 es equivalente a Q_4 del inciso anterior.

$$Q_2 = -81,865.85 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

$$Q_3 = 487.14 \frac{\text{KJ}}{\text{lote}} \left(39.1 \frac{\text{Kcal}}{\text{kmol}^\circ\text{K}} \right) \left(\frac{\text{kmol}}{82.1 \text{ KJ}} \right) (418-423)^\circ\text{K}$$

$$Q_3 = -1,160 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Para el IMZ :



Para el gas : $Q = m \int C_p dT$

$$Q_4 = 22.73 \frac{\text{KJ}}{\text{lote}} \left[(-3.4887)(418-473) + (8.25 \times 10^{-2}) \frac{((418)^2 - (473)^2)}{2} \right. \\ \left. - (4.9715 \times 10^{-5}) \frac{((418)^3 - (473)^3)}{3} + (9.774 \times 10^{-9}) \frac{((418)^4 - (473)^4)}{4} \right] \\ \frac{\text{Kcal}}{\text{kmol}} \left(\frac{\text{kmol}}{68.08 \text{ KJ}} \right)$$

$$Q_4 = \frac{-445.36 \text{ Kcal}}{\text{lote}}$$

$$Q \text{ a retirar en el Condensador} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = \frac{-93,620.52 \text{ Kcal}}{\text{lote}}$$

Medio de enfriamiento : Aceite M6bil T6rmico a 140° C

$$Q = m [0.42 (T_2 - T_1) + 0.00045 (T_2^2 - T_1^2)]$$

Sustituyendo

$$\frac{93,620.52 \text{ Kcal}}{\text{lote}} = m [0.42 (154 - 140) + 0.00045 ((154)^2 - (140)^2)]$$

$$\frac{93,620.52 \text{ Kcal}}{\text{lote}} = 7,732 \text{ m } \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

$$m \text{ aceite} = \frac{12,107.88 \text{ Kg}}{\text{lote}}$$

$$m \text{ aceite} = \frac{12,107.88 \text{ Kg}}{\text{lote}} \cdot \frac{\text{lote}}{2 \text{ hra}} = \underline{\underline{6,053.94 \text{ kg/hr}}}$$

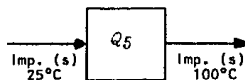
$$Q_3 = 22.02 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (3,631.60 \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}^3\text{L}}) (\frac{\text{Km}^3\text{L}}{68.08 \text{ Kg}})$$

$$Q_3 = 1,174.58 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

$$Q_4 = 22.02 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (30.3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}^3\text{L}^\circ\text{K}}) (\frac{\text{Km}^3\text{L}}{68.08 \text{ Kg}}) (373-363)^\circ\text{K}$$

$$Q_4 = 98 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

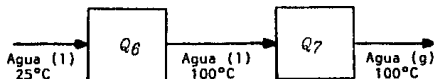
Para las Impurezas :



$$Q_5 = 19.46 \text{ Kg} (0.27 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{K}}) (373-298)^\circ\text{K}$$

$$Q_5 = 394.07 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

Para el Agua :



$$Q_6 = 11.06 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}) (100-25)^\circ\text{C}$$

$$Q_6 = 829.50 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

Aplicando la ecuación de DUHRING (1) para la determinación del calor de vaporización del agua en la mezcla 2-MIZ-IMZ, se tiene :

$$\lambda_w (70^\circ\text{C}) = \frac{1005.74 \text{ BTU}}{\text{lb}}$$

$$t'w = 68^\circ\text{C} = 613.6^\circ\text{R}$$

$$t's = 100^\circ\text{C} = 672^\circ\text{R}$$

A 1 atm el agua se evapora en la mezcla a aproximadamente 140°C poco antes de la fusión del 2-MIZ; y a 21 cm Hg se evapora en promedio a 100°C. El agua pura a 1 atm se evapora a 100°C y a 21 cm Hg a 68°C,

Por lo tanto :

$$\frac{\Delta t'w}{\Delta t's} = \frac{(672-613.6)^\circ\text{R}}{(744-672)^\circ\text{R}} = 0.811$$

$$\text{Sustituyendo : } \frac{1005.74}{\lambda_s} = (0.811) \frac{(613.6^\circ\text{R})^2}{672^\circ\text{R}}$$

$$\lambda_s = \frac{1,487.42 \text{ BTU}}{\text{lb}} = \frac{826.34 \text{ Kcal}}{\text{Kg}}$$

$$Q_7 = 5.84 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} (826.34 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}})$$

$$Q_7 = \frac{4,825.84 \text{ Kcal}}{\text{lote}}$$

$$Q_{\text{total a retirar}} = Q_1+Q_2+Q_3+Q_4+Q_5+Q_6+Q_7$$

$$Q = \frac{22,307.87 \text{ Kcal}}{\text{lote}}$$

Medio de calentamiento : Vapor a 3 Kg/cm²

$$\lambda_{\text{vap } 3 \text{ Kg/cm}^2} = 550.48 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

$$Q = m \lambda_{\text{vap}}$$

$$m_{\text{vapor}} = \frac{Q}{\lambda_{\text{vap}}} = \frac{22,307.87 \text{ Kcal}}{550.48 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}} \left(\frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} \right)$$

$$m_{\text{vapor}} = 40.52 \frac{\text{kg}}{\text{Lote}} \left(\frac{\text{Lote}}{2 \text{ hr}} \right) = \underline{\underline{20.26 \frac{\text{kg}}{\text{hr}}}}$$

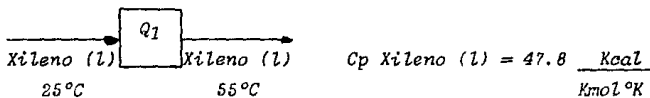
6.- REQUERIMIENTOS DE CALOR EN EL CRISTALIZADOR C-101

PRIMERA CRISTALIZACION

Entran :	Xileno	=	1,498.32 Kg
	Acetona	=	734.43 Kg
	B-MIZ	=	472.55 Kg
	IMZ	=	22.02 Kg
	H ₂ O	=	5.22 Kg
	Impurezas	=	19.46 Kg

Calentamiento de los solventes de 25 a 55°C

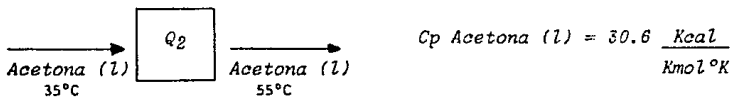
Para el Xileno :



$$Q_1 = 1,498.32 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} \left(47.8 \frac{\text{Kcal}}{\text{kmol}^\circ\text{K}} \right) \left(\frac{\text{kmol}}{106.16 \text{ Kg}} \right) (328-298)^\circ\text{K}$$

$$Q_1 = 20,239.18 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Para La Acetona :



$$Q_2 = 734.43 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} (30.6 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmól}^\circ\text{K}}) (\frac{\text{Kmól}}{58.08 \text{ Kg}}) (328-298)^\circ\text{K}$$

$$Q_2 = 11,608.24 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Para la solución del 2-MIZ y el IMZ se determinó experimentalmente un requerimiento de calor del orden de 105.8 Kcal/Kg 2-MIZ + IMZ .

$$Q_3 = 494.57 \frac{\text{Kg 2-MIZ + IMZ}}{\text{lote}} (105.8 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg 2-MIZ + IMZ}})$$

$$Q_3 = 52,325.51 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Calor necesario para la solución : $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$

$$Q = 84,172.93 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

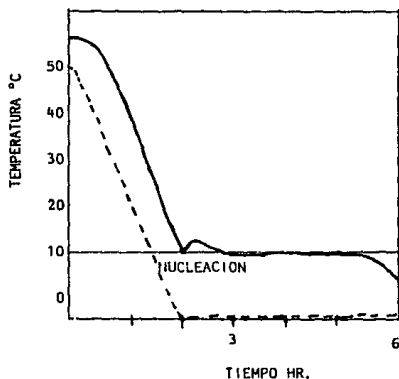
Medio de calentamiento : Vapor a 3 Kg/cm²

$$m_{\text{vapor}} = \frac{Q}{\text{vap}} = 84,172.93 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}} (\frac{\text{Kg}}{550.48 \text{ Kcal}})$$

$$m_{\text{vapor}} = 152.91 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}}$$

Proceso de Enfriamiento :

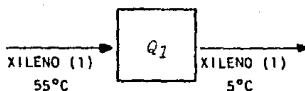
El enfriamiento se realiza de 55 a 5°C . El punto de nucleación tiene lugar a 10°C . El medio de enfriamiento debe de mantener un gradiente de temperatura de 15°C con respecto a los solventes para evitar la excesiva cristalización del 2-MIZ en el serpentín. El agua y las impurezas requieren un calor de enfriamiento despreciable.



AGITACION : 60-80 RPM

— Solución 2-MIZ/Solventes
- - - Medio de enfriamiento

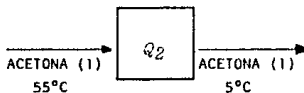
Para el Xileno :



$$Q_1 = \frac{1,498.32 \text{ Kg}}{\text{Lote}} (47.8 \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}^3\text{L}^\circ\text{K}}) (\frac{\text{Km}^3\text{L}}{106.16 \text{ Kg}}) (278-328)^\circ\text{K}$$

$$Q_1 = \frac{-33,731.96 \text{ Kcal}}{\text{Lote}}$$

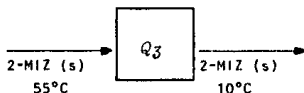
Para la Acetona :



$$Q_2 = \frac{734.43 \text{ Kg}}{\text{Lote}} (30.6 \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}^3\text{L}^\circ\text{K}}) (\frac{\text{Km}^3\text{L}}{58.08 \text{ Kg}}) (278-328)^\circ\text{K}$$

$$Q_2 = \frac{-19,347.07 \text{ Kcal}}{\text{Lote}}$$

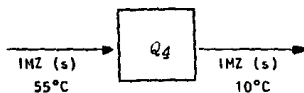
Para el 2-MIZ disuelto en los solventes :



$$Q_3 = \frac{472.55 \text{ Kg}}{\text{Lote}} (\frac{\text{Km}^3\text{L}}{82.1\text{Kg}}) (33.40 \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}^3\text{L}^\circ\text{K}}) (283-328)^\circ\text{K}$$

$$Q_3 = \frac{-8,650.95 \text{ Kcal}}{\text{Lote}}$$

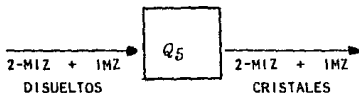
Para el IMZ disuelto en los solventes :



$$Q_4 = 22.02 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} \left(\frac{\text{Kmól}}{68.08 \text{ Kg}} \right) (27 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmól}^\circ\text{K}}) (283-328)^\circ\text{K}$$

$$Q_4 = -392.98 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

Para la cristalización del 2-MIZ e IMZ disueltos, se determinó experimentalmente que el calor desprendido es del orden de $-105.80 \text{ Kcal/Kg 2-MIZ + IMZ}$.



$$Q_5 = 396.23 \frac{\text{Kg 2-MIZ + IMZ}}{\text{Lote}} (-105.80 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg 2-MIZ+IMZ}})$$

$$Q_5 = -41,921.13 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

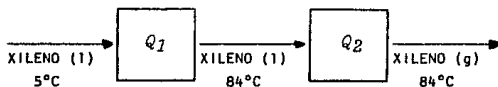
$$Q \text{ Total a retirar} = -104,044.09 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

SEGUNDA CRISTALIZACION

Entran :	Xileno	=	1,565.18 Kg
	Acetona	=	771.14 Kg
	E-MIZ	=	80.39 Kg
	IMZ	=	17.95 Kg
	H ₂ O	=	5.22 Kg
	Impurezas	=	19.46 Kg

Calentamiento para la evaporación de solventes :

Para el Xileno :



$$Q_1 = 1,565.18 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} (47.8 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^\circ\text{K}}) \left(\frac{\text{Kmol}}{106.16\text{Kg}} \right) (357-278)^\circ\text{K}$$

$$Q_1 = 55,674.76 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Calculo del calor de vaporización :

Por la ecuación de GORDON-WATSON

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} = \left(\frac{1-Tr_2}{1-Tr_1} \right)^{0.38}$$

Para el Xileno :

$$T_c = 617^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_1 = 8.69 \text{ Kcal/g-mol a } 139.3^\circ\text{C}$$

$$T_1 = 412.45^\circ\text{K (139.3}^\circ\text{C)}$$

$$T_2 = 357.15^\circ\text{K (84}^\circ\text{C)}$$

$$Tr_2 = \frac{T_2}{T_c} = 0.58$$

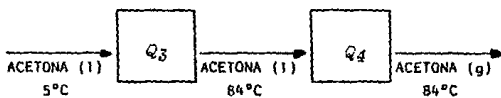
$$Tr_1 = \frac{T_1}{T_c} = 0.67$$

$$\Delta H_2 = 9.52 \frac{\text{Kcal}}{\text{gmol}}$$

$$Q_2 = 37.15 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (9.52 \frac{\text{Kcal}}{\text{gmol}}) (\frac{\text{Kmol}}{106.16\text{Kg}}) (1000 \frac{\text{gmol}}{\text{Kmol}})$$

$$Q_2 = 3,331.46 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

Para la Acetona :



$$Q_3 = 771.14 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (30.6 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^\circ\text{K}}) (\frac{\text{Kmol}}{58.08\text{Kg}}) (357-278)^\circ\text{K}$$

$$Q_3 = 32,096.31 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

Cálculo del calor de vaporización :

Por la ecuación de GORDON-WATSON

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} = \left(\frac{1-Tr_2}{1-Tr_1} \right)^{0.38}$$

Para la Acetona :

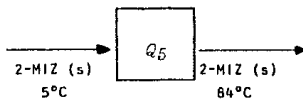
$$\begin{aligned} T_c &= 508.7^\circ K \\ \Delta H_1 &= 7.23 \text{ Kcal/g-mol a } 56.5^\circ C \\ T_1 &= 329.65^\circ K (56.5^\circ C) \\ T_2 &= 357.15^\circ K (84^\circ C) \end{aligned}$$

$$\Delta H_2 = 6.79 \frac{\text{Kcal}}{\text{gmol}}$$

$$Q_4 = 293.63 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} (6.79 \frac{\text{Kcal}}{\text{gmol}}) \left(\frac{\text{Kmol}}{58.08 \text{ Kg}} \right) (1000 \frac{\text{gmol}}{\text{Kmol}})$$

$$Q_4 = 34,307.82 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

Para el 2-MIZ :



$$Q_5 = 80.39 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}} \left(\frac{\text{Kmol}}{82.1 \text{ Kg}} \right) (33.40 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^\circ K}) (357-278)^\circ K$$

$$Q_5 = 2,583.64 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

El calor requerido para los componentes restantes se considera despreciable.

Q requerido para el calentamiento : $Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$

$$Q = 127,993.99 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

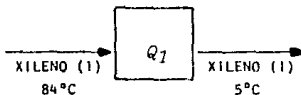
Medio de calentamiento : Vapor a 3 Kg/cm²

$$m \text{ vapor} = 232.51 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}}$$

Proceso de Enfriamiento :

Se sigue la misma operación que en la primera cristalización.

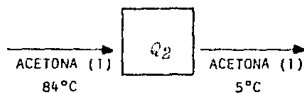
Para el Xileno :



$$Q_1 = 1,528.03 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (47.8 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^\circ\text{K}}) (\frac{\text{Kmol}}{106.16\text{Kg}}) (278-357)^\circ\text{K}$$

$$Q_1 = -54,353.31 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

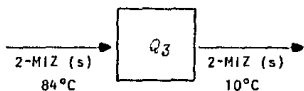
Para la Acetona :



$$Q_2 = 477.5 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} \left(30.6 \frac{\text{Kcal}}{\text{kmol}^\circ\text{K}} \right) \left(\frac{\text{kmol}}{58.08 \text{ Kg}} \right) (278-357)^\circ\text{K}$$

$$Q_2 = -19,874.46 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

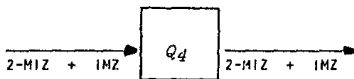
Para el 2-MIZ disuelto en los solventes :



$$Q_3 = 80.39 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} \left(\frac{\text{kmol}}{82.1 \text{ Kg}} \right) \left(33.40 \frac{\text{Kcal}}{\text{kmol}^\circ\text{K}} \right) (283-357)^\circ\text{K}$$

$$Q_3 = -2,420.12 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

Para la cristalización del 2-MIZ y del IMZ disueltos :



$$Q_4 = \frac{48.56 \text{ Kg } 2\text{-MIZ} + \text{IMZ}}{\text{lote}} (-105.8 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg } 2\text{-MIZ} + \text{IMZ}})$$

$$Q_4 = -5,137.65 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

$$Q \text{ Total a retirar} = \frac{81,785.54 \text{ Kcal}}{\text{lote}}$$

Medio de enfriamiento : Agua 18°C Cp = 1 $\frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}$ 2:30 Hrs.

Salmuera -8°C Cp = 0.808 $\frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}$ 3 Hrs.

El gradiente de temperatura para la entrada y salida del agua y la salmuera del cristalizador no debe exceder los 15°C que es el gradiente que debe mantener respecto a los solventes.

El agua de enfriamiento disminuirá gradualmente su temperatura de entrada al cristalizador de 52°C a 5°C en un tiempo aproximado de 2.5 Hrs. Después se empleará agua para regular la temperatura de la salmuera.

Primera cristalización :

$$Q_{\text{sensible}} = \frac{62,122.96 \text{ Kcal}}{\text{lote}}$$

$$m_{H_2O} = \frac{(62,122.96 \text{ Kcal})}{\text{lote}} \left(\frac{\text{Kg}^\circ\text{C}}{1 \text{ Kcal}} \right) \left(\frac{1}{15^\circ\text{C}} \right) = \frac{4,141.53 \text{ Kg}}{\text{lote}}$$

$$m_{H_2O} = \frac{(4,141.53 \text{ Kg})}{\text{lote}} \left(\frac{\text{lote}}{2.5 \text{ hrs.}} \right) = \frac{1,656.61 \text{ Kg}}{\text{hr}}$$

Segunda cristalización :

$$Q_{\text{sensible}} = 76,647.89 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (76,647.89 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}) \left(\frac{\text{Kg}^\circ\text{C}}{1 \text{ Kcal}} \right) \left(\frac{1}{15^\circ\text{C}} \right) = 5,109.86 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (5,109.86 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}}) \left(\frac{\text{lote}}{2.5 \text{ Hrs.}} \right) = 2,043.94 \frac{\text{Kg}}{\text{Hr}}$$

Considerando la misma cantidad de agua consumida en la primera cristalización para regular la temperatura de la salmuera :

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \text{ en primera cristalización} = 8,283.05 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \text{ en segunda cristalización} = 9,251.39 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}}$$

La salmuera entrará a -6°C para absorber el calor desprendido por la cristalización en aproximadamente 15 minutos para luego mantener la temperatura de los solventes a 10°C hasta el término de la cristalización (3.25 Hrs. aproximadamente).

Primera cristalización :

$$Q_{\text{crist.}} = -41,921.13 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}}$$

$$\text{A retirar en 15 min. (aprox.)} : Q = -2,794.74 \frac{\text{Kcal}}{\text{min.}} = 55.45 \text{ tons. de refrigeración}$$

$$Q = mcp \Delta T$$

$$-2,794.74 \frac{\text{Kcal}}{\text{min.}} = m (0.808 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}) (15^\circ\text{C})$$

$$m \text{ salmuera} = 230.59 \frac{\text{Kg}}{\text{min.}}$$

$$= 193.77 \frac{\text{Lts.}}{\text{min.}}$$

$$= \underline{\underline{51.19 \text{ GPM}}}$$

Segunda cristalización :

$$Q_{\text{crist.}} = -5,137.65 \frac{\text{Kcal}}{\text{lote}} = 342.51 \frac{\text{Kcal}}{\text{min.}}$$

$$= 6.8 \text{ tons. de refrigeración}$$

$$m \text{ salmuera} = 28.26 \frac{\text{Kg}}{\text{min.}}$$

$$= 23.75 \frac{\text{Lts.}}{\text{min.}}$$

$$= \underline{\underline{6.27 \text{ GPM}}}$$

Considerando un 25% adicional de salmuera para regular la temperatura de los solventes hasta el final de la cristalización.

$$m \text{ salmuera primera cristalización} = 4,323.56 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}}$$

$$m \text{ salmuera segunda cristalización} = 529.88 \frac{\text{Kg}}{\text{lote}}$$

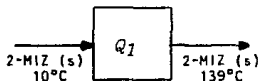
7.- REQUERIMIENTOS DE CALOR EN EL SECADOR SV-102

SEPARACION DEL XILENO LIGADO AL 2-MIZ

Entrar al Secador :

2-MIZ	=	392.16 Kg
IMZ	=	4.07 Kg
Xileno	=	8.05 Kg

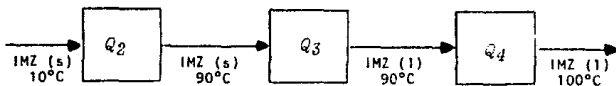
Para el 2-MIZ :



$$Q_1 = \frac{392.16 \text{ Kg}}{\text{lote}} \left(\frac{\text{Km}\phi\text{L}}{82.1 \text{ Kg}} \right) (33.40 \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}\phi\text{L}^\circ\text{K}}) (412-283)^\circ\text{K}$$

$$Q_1 = \frac{20,580.52 \text{ Kcal}}{\text{lote}}$$

Para el IMZ :



$$Q_2 = \frac{4.07 \text{ Kg}}{\text{lote}} (27 \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}\phi\text{L}^\circ\text{K}}) \left(\frac{\text{Km}\phi\text{L}}{68.08 \text{ Kg}} \right) (363-283)^\circ\text{K}$$

$$Q_2 = \frac{129.13 \text{ Kcal}}{\text{lote}}$$

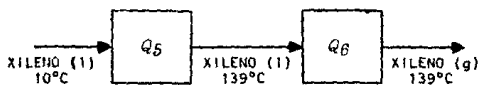
$$Q_3 = 4.07 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (3,621.50 \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}^3\text{L}}) (\frac{\text{Km}^3\text{L}}{68.08 \text{ Kg}})$$

$$Q_3 = 217.10 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

$$Q_4 = 4.07 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (20.3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Km}^3\text{L}^\circ\text{K}}) (\frac{\text{Km}^3\text{L}}{68.08 \text{ Kg}}) (412-303)^\circ\text{K}$$

$$Q_4 = 88.76 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

Para el Xileno :



$$Q_5 = 8.05 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (0.45 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}) (139-10)^\circ\text{C}$$

$$Q_5 = 487.3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

$$Q_6 = 8.05 \frac{\text{Kg}}{\text{Lote}} (8.65 \frac{\text{Kcal}}{\text{g-m}^3\text{L}}) (\frac{1000 \text{ g-m}^3\text{L}}{\text{Km}^3\text{L}}) (\frac{\text{Km}^3\text{L}}{106.16 \text{ Kg}})$$

$$Q_6 = 658.95 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

$$Q_{\text{tot a retirar}} : Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

$$Q = 21,141.76 \frac{\text{Kcal}}{\text{Lote}}$$

Medio de calentamiento : Vapor a 3 Kg/cm²

$$\lambda_{\text{vap}} \text{ a } 3 \text{ Kg/cm}^2 = \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

$$Q = m \lambda_{\text{vap}}$$

$$m_{\text{vapor}} = \frac{Q}{\lambda_{\text{vap}}} = \frac{21,307.87 \text{ Kcal}}{\text{lose } 550.48 \text{ Kcal}} \left(\frac{\text{Kg}}{\text{lose}} \right)$$

$$m_{\text{vapor}} = 40.22 \frac{\text{kg}}{\text{lose}} \left(\frac{\text{lose}}{2 \text{ hr}} \right) = \underline{\underline{20.11 \text{ Kg/hr}}}$$

8.- DIMENSIONAMIENTO DEL REACTOR R-101

8.1 CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL TANQUE

CONDICIONES DE OPERACION :

1. Tiempo de reacción	7 hrs.	7 hrs.
2. Tiempo de enfriamiento	4 hrs.	4 hrs.
3. Alimentación	3,364.56 Kg	7,417.46 lb
4. Temperatura de Operación	20°C	68°F
5. Presión de Operación	3 Kg/cm ²	42.66 lb/in ²
6. Medio de Enfriamiento	Salmuera	Salmuera
7. Temp. entrada del medio	-6°C	21.20°F
8. Temp. salida del medio	9°C	48.20°F

Memoria de Cálculo (8) :

Al reactor entran las corrientes (5), (6), (7) y (8)

$$\text{Corriente (6)} = 379.77 \text{ Kg} \left(\frac{\text{Lt}}{0.783 \text{ Kg}} \right) = 485.03 \text{ Lt}$$

$$\text{Corriente (7)} = 998.71 \text{ Kg} \left(\frac{\text{lt}}{0.9041 \text{ Kg}} \right) = 1,104.65 \text{ lt}$$

$$\text{Corriente (8)} = 150 \text{ Kg} \left(\frac{\text{lt}}{\text{Kg}} \right) = 150.00 \text{ lt}$$

$$\text{Corriente (5)} = \underline{1,611.86 \text{ lt}}$$

$$\text{T O T A L} = 3,351.54 \text{ lt}$$

Si determinamos que el líquido ocupe el 90% de su capacidad, entonces :

$$V = \frac{3,351.54 \text{ lt}}{0.9} = 3,724 \text{ lt} = 3.724 \text{ m}^3$$

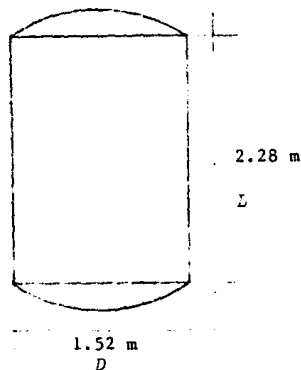
Para un factor $L/D = 1.5$

$$V = \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) (1.5 D) = \frac{1.5 D^3}{4}$$

Despejando D y sustituyendo :

$$D = 1.47 \text{ m} \approx 1.52 \text{ m} = 60 \text{ in (diámetro interno)}$$

$$L = 1.5 (1.52 \text{ m}) = 2.28 \text{ m}$$



Para la presión de diseño, se considera el valor mayor entre 1.1 veces la presión de operación y 2.11 Kg/cm^2 (30 psi) + presión de operación; por tanto :

$$P_{dis} = 42.66 + 30 = 72.66 \text{ PSI}$$

El espesor de la envolvente del reactor se calculará mediante la fórmula para costura longitudinal (3) :

$$t = \frac{P_{dis} R}{SE - 0.5 P_{dis}} + C.A.$$

$$R = 0.76 \text{ m} = 30 \text{ in}$$

$$S = 17,410 \text{ psi} @ 100^\circ\text{F Material SA-240-316 acero inoxidable.}$$

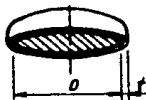
$E = 60\%$ (material no radiografiado)

C.A. = Espesor por corrosión = $1/16$ in (aleaciones altas de acero servicio no corrosivo (6))

$$t = \frac{(72.66) (30)}{(17,410) (0.6) - (0.6) (72.66)} + 0.063 = 0.273 \text{ in}$$

Por tanto, se pondrá el espesor comercial de $0.3125 \text{ in} = 0.794 \text{ cm}$

Se utilizarán tapas elipsoidales 2:1 (3) :



$$t = \frac{P d_{is} D}{2SE - 0.2 P d_{is}} + C.A.$$

$D =$ Diámetro interno = $1.52 = 60$ in

$$t = \frac{(72.66) (60)}{(2) (17,410) (0.6) - (0.2) (72.66)} + 0.063 = 0.272 \text{ in}$$

Por lo tanto, el cilindro como las tapas tendrán un espesor mínimo de :

$$\underline{\underline{0.3125 \text{ in} = 5/16 \text{ in} = 0.7938 \text{ cm}}}$$

8.2 CÁLCULO DE LA LONGITUD DEL SERPENTÍN

8.2.1 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR ----- POR EL LADO DEL TUBO -----

$$Q = \frac{233,632 \text{ Kcal}}{4 \text{ hrs.}} = 58,408 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} = 231,778 \frac{\text{BTU}}{\text{hr}}$$

$$\text{Flujo de salmuera} = 17.83 \text{ GPM} = 4,819.14 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}}$$

$$\text{Viscosidad de la salmuera } \mu_s = 3.4 \text{ cp}$$

$$\text{Densidad de la salmuera } \rho_s = 1.19 \text{ Kg/Lt} = 74.26 \text{ lb/ft}^3$$

La velocidad recomendada para la salmuera es de 3 a 7 ft/s

$$\text{La caída de presión promedio } \Delta P_{100} = 2 \text{ PSI/100 ft}$$

Para el diámetro de la tubería se tienen las siguientes alternativas _____
(Procedimiento PPC-01 de Bufete Industrial (4)):

1) Manejando un sólo flujo de 4,819 Kg/hr

D	D interno	NRe	f	ΔP_{100}	V
in	in			PSI	ft/s
1	1.049	18,800	0.02990	14.39	6.61
* 1½	1.610	12,200	0.03140	1.77	2.81

2) Manejando dos flujos de 2,409.5 Kg/hr = 8.92 GPM

D in	D interno in	NRe	f	ΔP_{100} PSI	V ft/s
1	1.049	9,400	0.03428	4.13	3.31
3/4	0.824	12,000	0.0333	13.42	5.36
1½	1.610	6,120	0.03717	0.53	1.40

Por tanto, se tomará la alternativa del tubo céd. 40. de 1½ in acero inoxidable 316, ya que el flujo turbulento en el serpentín y la curvatura helicoidal, causa una caída adicional de la presión, pero el total de pérdida no debe ser arriba de 10 a 12 PSI por cada 500 ft de tubería (6).

De la figura 24 del Kern (1): $J_H = 45$

$$h_i = \frac{J_H k}{d_{in}} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad \text{ecuación figura 24}$$

h_i = Coeficiente de transferencia de calor lado tubos rectos,
BTU/hr ft²°F

k = Conductividad térmica, BTU/ft² hr (°F/ft)

d_{in} = Diámetro interno, ft

C_p = Calor específico, BTU/lb°F

μ = Viscosidad a la temperatura calórica, lb/ft hr

μ_w = Viscosidad a la temperatura de la pared del tubo, lb/ft hr

Sustituyendo todo a las condiciones de la salmuera,

$$h_i = \frac{(45)(0.259)}{(1.61/12)} \left(\frac{(0.808)(8.23)}{(0.259)} \right)^{1/3} \left(\frac{3.53}{7.02} \right)^{0.14} = 262.04 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

Para serpentines helicoidales, el coeficiente de transferencia de calor interno h_{is} , se calcula de la siguiente forma (5) :

$$h_{is} = h_i (1 + 3.5 (d_{in}/D_c))$$

h_{is} = Coeficiente de transferencia en serpentines, BTU/hr ft²°F

d_{in} = Diámetro interno del tubo, in

D_c = Diámetro del serpentín, in

Para cumplir con la ecuación de transferencia de calor por el lado de la agitación, debemos basarnos en que $D_c/D = 0.7$;

Por tanto, $D_c = 1.08 \text{ m} = 42 \text{ in}$

Sustituyendo,

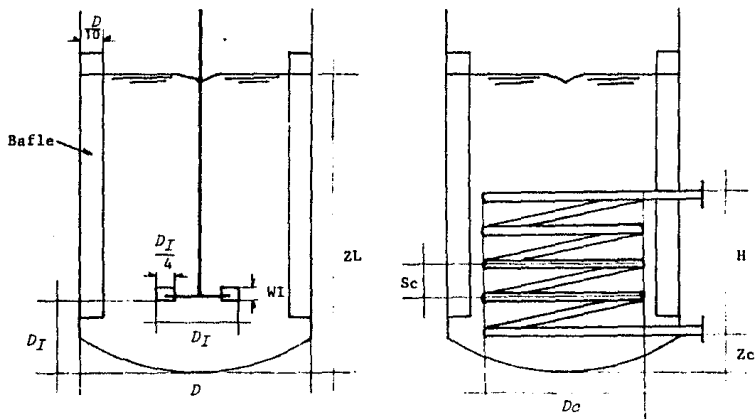
$$h_{is} = 262.04 (1 + 3.5 (1.61/42)) = 297.20 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

Finalmente, ajustamos h_{is} al diámetro externo del serpentín

$$h_{os} = h_{is} \left(\frac{d_{in}}{d_{ext}} \right) = 297.20 \left(\frac{1.61}{1.99} \right) = \underline{\underline{251.94 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}}}$$

donde d_{ext} = Diámetro externo del serpentín, in

8.2.2 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR
 ----- POR EL LADO DE LA AGITACIÓN -----



$$\begin{aligned} WI/D_I &= 1/5 \\ D_I/D &= 1/3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Sc/dct &= 2-4 \\ D_c/D &= 0.7 \\ Z_c/D &= 0.15 \end{aligned}$$

Para un recipiente con serpentín, bafileado y agitador tipo turbina de 6
 aspas planas, se tiene la siguiente ecuación de transferencia de calor,
 tomada de la TABLA 8.6 del RASE (5) :

$$h = \frac{(0.17) k_f}{dct} \left(\frac{C_p N D_I^2}{\mu_f} \right)^{0.67} \left(\frac{C_p \mu_f}{k_f} \right)^{0.37} \left(\frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^{\alpha} \left(\frac{D_I}{D} \right)^{0.1} \left(\frac{dct}{D} \right)^{0.5}$$

$$\ln c = -0.202 \ln \mu - 0.357, \quad \mu [=] \text{cp}$$

- h = Coeficiente de transferencia de calor, BTU/hr ft²°F
 d_{ot} = Diámetro externo del tubo del serpentín, ft
 k_f = Conductividad térmica del fluido, BTU/ft² hr (°F/ft)
 ρ_L = Densidad del fluido, lb/ft³
 D_I = Diámetro del agitador, ft
 μ_f = Viscosidad del fluido, lb/ft hr
 N = Revoluciones del agitador por unidad de tiempo, rpm
 C_p = Capacidad calorífica, BTU/lb°F
 μ_w = Viscosidad en la pared del serpentín, lb/ft hr
 D = Diámetro del reactor, ft

Rango del número de Reynolds en que aplica : 10-10⁵

La viscosidad del fluido a 20°C es 1.3 cp = 3.14 lb/ft hr

y en la pared del tubo (aproximadamente 15°C) es 1.48 cp = 3.57 lb/ft hr

La densidad del fluido ρ_L = 1.043 Kg/lit = 65.119 lb/ft³

La velocidad del agitador la obtenemos de la TABLA B.10 del RASE (6) para agitadores tipo turbina de rápida transferencia de calor : 700-1000 ft/min.

Tomamos el promedio; es decir, 850 ft/min

$$D_I = 1.64 \text{ ft}$$

$$\text{rpm} = \frac{850}{(\pi)(1.64)} = 165 \text{ rpm}$$

$$NRe = \frac{C_L N D_I^2}{\mu_f} = \frac{(65.119)(165)(1.66)^2(60)}{(3.14)} = \underline{565,756}$$

Por tanto, es aplicable la ecuación.

$$C_p \text{ solución} = 1.2 \frac{\text{BTU}}{\text{lb } ^\circ\text{F}} \quad Npr = \frac{C_p \mu_f}{k_f} = \frac{(1.2)(3.14)}{0.261} = 14.437$$

$$k_f = 0.261 \frac{\text{BTU}}{\text{ft}^2 \text{ hr } (2F/\text{ft})} \quad c = 0.664$$

Sustituyendo para obtener h ,

$$h = \frac{((0.17)(0.261)/0.158)(565,756)^{0.67}(14.437)^{0.37}(3.14/3.57)^{0.664}}{(1.66/4.92)^{0.1}(0.158/4.92)^{0.6}}$$

$$h = \underline{\underline{795.885 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}}}$$

Obtenemos $U_c =$

$$U_c = \frac{h_{\text{hob}}}{h + h_{\text{ob}}} = \frac{(795.885)(251.84)}{795.885 + 251.84} = 191.31 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

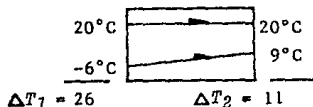
Aplicando el factor de obstrucción $R_d = 0.001$ para la salmuera, TABLA 12 del KERN (1) :

$$hd = \frac{1}{R_d} = \frac{1}{0.001} = 1,000$$

Obtenemos U_D :

$$U_D = \frac{U_c hd}{U_c + hd} = \frac{(191.31)(1000)}{191.31 + 1000} = 160.59 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

Cálculo del LMTD :



$$LMTD = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \Delta T_1 / \Delta T_2} = \frac{26 - 11}{\ln (26/11)} = 17.44^\circ\text{C} = 63.39^\circ\text{F}$$

Cálculo del Area del tubo (ecuación de Fourier) :

$$A = \frac{Q}{U_D LMTD} = \frac{231,778}{(160.59)(63.39)} = 22.77 \text{ ft}^2$$

El Area de transferencia del tubo es $0.497 \text{ ft}^2/\text{ft}$ CRANE B-16 (7); por tanto, la longitud del serpentín es :

$$\text{longitud} = \frac{22.77 \text{ ft}^2}{0.497 \text{ ft}^2} \left(\frac{\text{ft}}{\text{ft}^2} \right) = \underline{45.81 \text{ ft}} = \underline{14 \text{ m}}$$

Como $D_c = 1.05$ m, cada vuelta lleva :

$$\text{Longitud } \times \text{ vuelta} = \pi D_c = \pi (1.06) = 3.34 \text{ m/vuelta}$$

Por tanto, el número de vueltas es :

$$\text{No. vueltas} = 14 (1/3.34) = \underline{4.19} \approx \underline{5}$$

La separación entre cada vuelta es $S_c = 4(1.9)(0.0254) = 0.19$ m; de tal manera que la altura total del serpentín,

$$H = 5(0.19\text{m}) = \underline{0.97 \text{ m}}$$

9.- DIMENSIONAMIENTO DEL EVAPORADOR TV-101

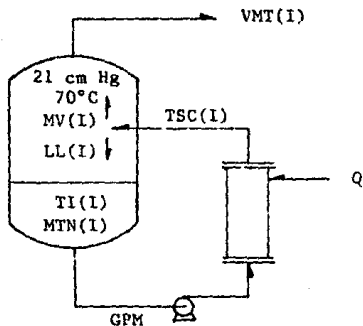
9.1 CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE VAPOR GENERADA POR UNIDAD DE TIEMPO

De acuerdo al balance de materiales :

<u>COMPONENTES</u>	<u>ALIMENTACION CORRIENTE (9) (Kg)</u>	<u>FONDOS CORRIENTE (11) (Kg)</u>	<u>DESTILADO CORRIENTE (10) (Kg)</u>
Agua	2,567.79	428.95	2,138.84
Pesados e impurezas	335.38	335.38	-
2-MIZ	440.54	440.54	-
IMZ	20.78	20.78	-

El fluido en el tanque se calentará por un intercambiador externo.

El medio calefactor es isotérmico (vapor de agua condensante a contracorriente). No habrá evaporación en el intercambiador.



- TI (I) = Temperatura variable en el tanque, °C
 TSC (I) = Temperatura variable a la salida del cambiador, °C
 MTN (I) = Masa total de líquido variable en el tanque, Kg
 GPM = Flujo volumétrico constante = 90 GPM = 340.65 lt/min
 Q = Flujo de calor proporcionado por el intercambiador constante = 1'354,563 Kcal/hr = 7,525.35 Kcal/min
 MV (I) = Masa de vapor variable producida, Kg/min
 LL (I) = Masa de líquido saturado variable producido, Kg/min
 VMT (I) = Masa de vapor acumulada, Kg

Secuencia del cálculo :

- 1) Se fija un incremento de tiempo de 1 min.
- 2) Mediante el balance de calor en la zona sensible se determina la temperatura a la salida del cambiador

$$Q = V * CPL(I) * (TSCCI) - TI(I)$$

en donde $V = F * DL(I)$

$V =$ Flujo masivo variable Kg/min

$DL(I) =$ Densidad del líquido variable, Kg/lt

$CPL(I) =$ Capacidad calorífica del líquido variable, Kcal/Kg°C

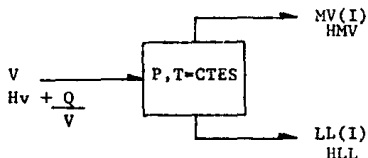
despejando : $TSC(I) = \frac{Q}{V * CPL(I)} + TI(I)$

- En el primer minuto $TI(I) = 20^{\circ}C$
- Los valores de $DL(I)$ y $CPL(I)$ varían dependiendo de la composición del líquido.

Si $TSC(I)$ es menor a $70^{\circ}C$, entonces pasar al punto 4 .

Si $TSC(I)$ es mayor a $90^{\circ}C$, entonces incremento mi flujo.

3) Se calcula la cantidad evaporada :



Hv = Entalpfa del fluido entrante, Kcal/min

HMV = Entalpfa del vapor generado, Kcal/min

HLL = Entalpfa del líquido saturado, Kcal/min

$$V = MV(I) + LL(I) \text{ --- (1)}$$

$$VHv + Q = MV(I)HMV + LL(I)HLL \text{ --- (2)}$$

resolviendo (1) y (2) y despejando MV(I)

$$\frac{MV(I)}{V} = \frac{Hv + Q/V - HLL}{HMV - HLL} = \frac{CPL(I) * (TSC(I) - 70)}{HVAP}$$

en donde HVAP = Calor latente de vaporización = 566.79 Kcal/Kg
 @ 70°C

El cálculo del líquido saturado producido y la masa total de líquido en el tanque queda :

$$LL(I) = V - MV(I)$$

$$MTN(I) = MTN (I-1) - MV(I)$$

y la acumulación de vapor será :

$$VMT(I) = VMT(I-1) + MV(I)$$

Si $VMT(I + 1)$ es mayor o igual a 2,138.84 Kg, la iteración termina, si no, pasar al punto 5 .

- 4) Se calcula el líquido saturado producido y la masa total del líquido en el tanque :

$$LL(I) = V$$

$$MTN(I) = MTN(I - 1)$$

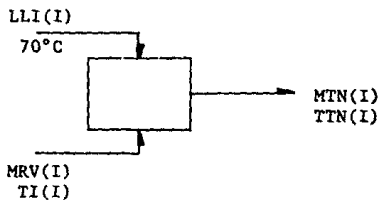
es decir, no se genera vapor.

- 5) Se calcula la masa de líquido residual en el tanque :

$$MRV(I) = MTN(I) - LL(I)$$

donde $MRV(I)$ = Masa de líquido en el tanque con temperatura $TI(I)$.

- 6) Se calcula la nueva temperatura de la masa de líquido en el tanque :



y mediante un balance :

$$TTN(I) = \frac{LL(I) * 70 + MRV(I) * TI(I)}{MTN(I)}$$

en donde $TTN(I)$ = Temperatura nueva del fluido en el tanque.

7) Se repite la secuencia desde el punto 1, haciendo $TI(I+1) = TTN(I)$

Los resultados se muestran en la TABLA 6.1 .

SIMULACION DEL EVAPORADOR TV-101

TABLA 6.1

TIEMPO	T(I)	H(T)	F(L)	PL(I)	T(I)
0	0	3364.49	0	0	0
5	31.0362547	3364.49	-802917187	1.26030314	40.991258
10	55.3545391	3364.5345	-8002831009	1.260494457	75.2063711
15	62.559549	3365.37984	-801834099	1.26279706	81.3799101
20	66.33552	3375.86677	-80171161	1.26447036	85.564664
25	68.11448	3377.97901	-878041352	1.27114213	87.7039504
30	69.0718002	3185.8187	-875573819	1.27640684	88.8343453
35	69.9506853	3091.4774	-873110007	1.28210703	89.851502
40	69.7847738	2974.10748	-870387162	1.28816034	89.497923
45	69.9006469	2874.10174	-867516991	1.29454141	89.497081
50	69.9550300	2827.72106	-864530221	1.30124174	89.520842
55	69.9800883	2761.37730	-861342433	1.30826893	89.584107
60	69.991408	2695.00958	-858007423	1.31563899	89.5608384
65	69.9943943	2628.43129	-854548495	1.32337348	89.5307534
70	69.998351	2562.74857	-850940885	1.33149811	89.4970781
75	69.994203	2495.86403	-847009989	1.34004237	89.461546
80	69.9997788	2428.97925	-84300443	1.3490387	89.4244138
85	69.9991187	2362.09323	-838137825	1.35852426	89.3875095
90	69.9999933	2295.20725	-832338396	1.3685396	89.349379
95	69.999997	2228.32127	-82549583	1.3791457	89.311372
100	69.999997	2161.43529	-817669826	1.40225149	89.274062
105	69.999997	2097.55051	-813377255	1.418450253	89.1954504
110	70	2031.16491	-807319835	1.42817472	89.1514004
115	70	1964.77911	-800385971	1.458125147	89.119368
120	70	1898.35331	-793397264	1.458125147	89.0855695
125	70	1832.00771	-786524007	1.4746082	89.0471362
130	70	1765.65211	-779650750	1.49231982	89.0136615
135	70	1700.29651	-772669586	1.51140463	89.028284
140	70	1637.85091	-765640388	1.53207876	89.0557048
145	70	1576.40531	-758504098	1.55438627	89.0333511
150	70	1516.46492	-751397264	1.57870528	89.0173635
155	70	1500.07922	-747759494	1.60555575	88.7097728
160	70	1433.69352	-741638756	1.63435959	88.9132385
165	70	1367.30783	-735518018	1.664094375	88.9313481
170	70	1300.92213	-729397264	1.7018575	88.7699476
175	70	1234.53643	-723276507		

TIEMPO	MV(I)	LL(I)	UMT(I)	MRV(I)	T(M(I))
0	0	0	0	0	0
5	3.653062377	429.322765	3.8585035	2935.16773	44.7330875
10	8.27550119	425.505439	35.1110345	2732.62506	77.2117723
15	10.7552199	421.844037	88.653283	2803.53573	63.5034107
20	12.0136672	420.667907	146.510176	2855.17881	66.7189954
25	12.6516071	421.0009	208.671658	2796.97891	63.3628966
30	13.1345346	422.154322	276.295739	2733.68399	61.4795057
35	13.1345346	423.774231	338.997319	2657.72351	67.6122766
40	13.1029219	425.678543	404.307505	2800.42433	69.8157673
45	13.2467454	427.752541	470.479267	2532.40776	69.8157673
50	13.2636542	430.071255	532.748947	2463.98949	69.2417245
55	13.213104	432.398196	593.146247	2395.32291	67.981331
60	13.2761384	434.901111	654.450672	2326.44237	67.987751
65	13.2761384	437.537408	715.755097	2257.56181	67.9687956
70	13.276442	440.296691	775.853711	2188.3373	69.698771
75	13.2769885	443.208634	807.241435	2119.03993	69.9995705
80	13.277084	446.273045	868.625978	2049.59098	69.9998184
85	13.2771197	449.504217	931.011243	1979.97454	69.9999337
90	13.277133	452.916091	1001.35678	1910.17722	69.9999768
95	13.2771375	456.533916	1077.78741	1840.18366	69.9999923
100	13.277139	460.345352	1134.16811	1769.97655	69.9999975
105	13.277139	464.399831	1200.5538	1699.53637	69.9999993
110	13.2771395	468.709254	1266.9395	1628.84117	69.9999998
115	13.2771397	473.29872	1328.3155	1557.86609	70
120	13.2771397	478.194149	1392.7099	1486.5859	70
125	13.2771397	483.3337	1460.0959	1416.5859	70
130	13.2771397	487.042142	1527.48209	1346.95947	70
135	13.2771397	495.081608	1592.36799	1270.54041	70
140	13.2771397	501.582868	1662.25369	1197.85347	70
145	13.2771397	509.808948	1734.53509	1124.45451	70
150	13.2771397	516.234545	1798.07509	1050.54038	70
155	13.2771397	523.553233	1864.41078	975.570409	70
160	13.2771397	532.553233	1927.78648	901.140257	70
165	13.2771397	543.467487	1997.18218	826.140337	70
170	13.2771397	554.381741	2063.59397	752.338187	70
175	13.2771397	566.460619	2129.92358	678.07561	70

9.2 CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL TANQUE

CONDICIONES DE OPERACION :

1.	Flujo máximo de vapor	13.28 Kg/min	1,756.24 lb/hr
2.	Tiempo para la evaporación	3 hrs.	3 hrs.
3.	Alimentación	3,364.49 Kg	7,417.31 lb
4.	Masa concentrada	1,225.65 Kg	2,702.95 lb
5.	Temperatura @ comienzo de evaporación	35.19°C	95.34°F
6.	Temperatura de evaporación	70°C	158°F
7.	Presión	21 cm Hg	4.06 PSIG
8.	Densidad condensada @ 70°C	1.26 Kg/lt	78.69 lb/ft ³
9.	Densidad vapor @ 70°C	1.79x10 ⁻⁴ Kg/lt	0.011 lb/ft ³

Memoria de Cálculo (8) :

1.- *Cálculo de la velocidad permisible de vapor :*

En tanques verticales la velocidad permisible del vapor basada en el área seccional está dada por :

$$V_a = 0.2 \left(\frac{e_c - e_v}{e_v} \right)^{1/2}$$

donde V_a = Velocidad permisible del vapor, ft/seg
 ρ_c = Densidad del condensado, lb/ft³
 ρ_v = Densidad del vapor, lb/ft³

Sustituyendo,

$$V_a = 0.2 \left(\frac{78.69 - 0.011}{0.011} \right)^{\frac{1}{2}} = 16.78 \text{ ft/seg (vel. permisible)}$$

La velocidad de diseño del vapor a usar es :

$$V_d = 0.4 V_a = 0.4(16.78) = 6.71 \text{ ft/seg}$$

2.- Cálculo del diámetro del tanque necesario para evaporar la cantidad de vapor señalada :

$$D = 0.226 \left(\frac{M_v}{\rho_v V_d} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ (pulgadas)}$$

donde M_v = masa de vapor producido, lb/hr

Sustituyendo,

$$D = 0.226 \left(\frac{1,756.24}{(0.011)(6.71)} \right)^{\frac{1}{2}} = 34.86 \text{ in}$$

Por norma, se toma un múltiplo de 6: 36 in

Se calcula el volumen del recipiente : $e_{sol} @ 158^{\circ}F = 78.69 \text{ lb/ft}^3$

$$V = 7,417.51 \text{ lb} \left(\frac{\text{ft}^3}{78.69 \text{ lb}} \right) = 94.26 \text{ ft}^3$$

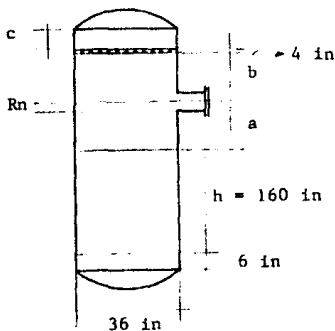
3.- Determinación de las demás dimensiones del tanque :

Cálculo de la altura del líquido.

$$h = 2,200 \frac{V}{D^2} \quad (\text{pulg})$$

Substituyendo,

$$h = 2,200 \frac{(94.26 \text{ ft}^3)}{(36 \text{ in})^2} = 160 \text{ in}$$



$$a = Rn + 24 \text{ in}$$

$$b = 0.6D \text{ ó } 24 \text{ in}$$

$$c = 0.25D = 9 \text{ in}$$

$Rn =$ radio de boquilla de alimentación.

Para el cálculo de a considero el diámetro de la boquilla de salida pa
ra vapor, mediante la fórmula :

$$d = 0.226 \left(\frac{Mv}{C_v V_{rec}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

donde V_{rec} = Velocidad recomendada en la tubería, ft/seg
4,000 - 5,000 ft/min

CRANE 3-16 (7) vapor saturado de 0 a 25 Psig. calenta
miento en líneas cortas.

Sustituyendo,

$$d = 0.226 \left(\frac{1,756.24}{(0.011)(100)} \right)^{\frac{1}{2}} = 9.0 \text{ in}$$

que nos da _
un diámetro
nominal de _
10 in céd 40
ac. inoxidable
316 .
CRANE B-17 (7)

y por tanto, R_n = 5 in
 a = 29 in
 b = 24 in

Debido a que el tanque posee una altura elevada, se fijará el diámetro
del tanque y con éste se calcula la cantidad de vapor que se puede obte
ner en el tanque de vacío, aunque siempre se manejen 1,756.24 lb/hr .

Tomamos $D = 72 \text{ in}$

$$Mv = \left(\frac{72}{0.226} \right)^2 (0.011) (6.71) = 7,491.41 \text{ lb/hr} = W$$

$$h = \frac{2,200 (94.26 \text{ ft}^3)}{(72)^2} = 40 \text{ in}$$

del CRANE 3-16

$$d = \left(\frac{3.06 W}{V e_v} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$a = 29 \text{ in}$$

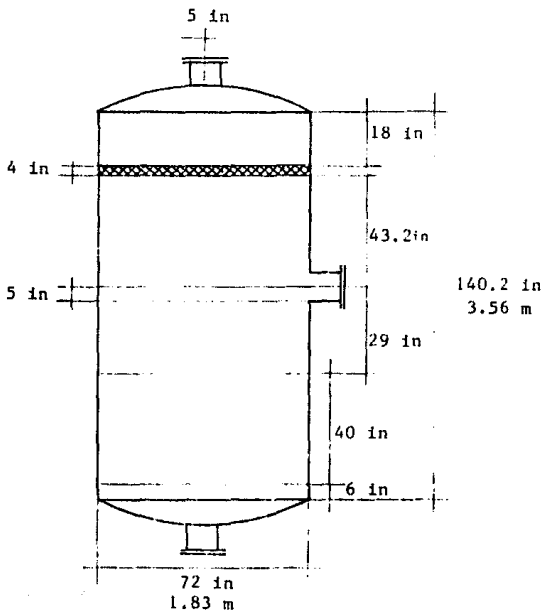
$$b = 43.2 \text{ in}$$

$$c = 18 \text{ in}$$

$V =$ Velocidad recomendada, ft/min

$W =$ Flujo másico lb/hr

$$d = 9.02 \text{ in} = 10 \text{ in}$$



Cálculo del Espesor del Tanque :

Dado que este recipiente opera a 21 cm Hg, se calculará su espesor a va
cío total; es decir, 0 Psig.

Para esto, se cuenta con el procedimiento PPC-03 de Bufete Industrial _
(8), en donde los recipientes a vacío se calculan con las mismas ecua--
ciones que para el diseño a presión interna, multiplicando la $P_{dis} =$
15 PSI por un factor de corrección = 5/3 .

También se cuenta con el método de diseño ASME Boiler and Pressure _____
Vessels Code, sección VIII Div. 1. (3), en donde se calculan recipien--
tes sometidos a presión externa, pero considera materiales de acero al
carbón, incluyendo sólo los tipos 405 y 410 de acero inoxidable.

Sin embargo, para las temperaturas a las cuales se llevan a cabo nues--
tras operaciones, los esfuerzos permisibles de estos aceros inoxidables
son inferiores a los del tipo 316, y por tanto, cualquier diseño lleva--
do a cabo para estos materiales aplica sobradamente para el empleo del
acero inoxidable 316 .

Se calcularán los dos procedimientos y se validará la alternativa que _
nos de un espesor mayor :

a) En base a ecuaciones de presión interna corregidas :

$$\text{Costura longitudinal : } t = \frac{P_{dis} R}{SE - 0.6 P_{dis}} + C.A.$$

$$\begin{aligned}
 Pdis &= 15 \text{ PSI (5/3)} \\
 R &= 0.915 \text{ m} = 36 \text{ in} \\
 S &= 16,207 \text{ psi @ } 212^\circ\text{F Material} \\
 &\quad \text{SA -240-316} \\
 E &= 60\% \text{ (material no radiografiado)} \\
 C.A. &= 0.063 \text{ in}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo $t = 0.16 \text{ in. que equivale a un diámetro comercial de } 0.25 \text{ in}$

Para las tapas elipsoidales 2:1 (3) :

$$t = \frac{Pdis D}{2SE - 0.5Pdis} + C.A.$$

$$D = 72 \text{ in}$$

Sustituyendo $t = 0.16 \text{ in que equivale a un espesor comercial de } 0.25 \text{ in}$

b) Procedimiento ASME para recipientes sometidos a presión externa (3) :

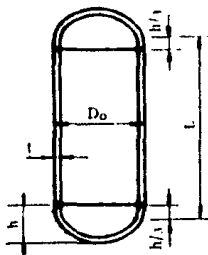
$$Pa = \frac{B}{Do/t}$$

Pa = Máxima presión de trabajo permisible, psig

Do = Diámetro externo, in

- t = Míñimo espesor requerido de pared, in
 B = $f (D_o/t, L/D_o)$
 L = Distancia entre las líneas tangentes a las tapas, más un tercio de la altura de las tapas si no se utilizan anillos de refuerzo, in

Para que el espesor sea adecuado, Pa debe ser mayor a $F d_{is}$.



Para determinar el valor de B :

- 1) Asumimos un valor de t y determinamos L/D_o y D_o/t
- 2) Entramos a la FIGURA 6.1 y localizamos de lado izquierdo el valor de L/D_o
- 3) Con un movimiento horizontal, intersectamos la línea D_o/t
- 4) De la intersección en movimiento vertical, alcanzamos la línea de temperatura de diseño del material .
- 5) De la nueva intersección, horizontalmente leemos a la derecha el valor de B .

Aplicando el procedimiento :

$$\begin{aligned}\text{Para tapas elipsoidales 2:1} \quad h &= D/4 = 18 \text{ in} \\ h/3 &= 6 \text{ in} \\ L &= 140.2 + 2(6) = 152.2 \text{ in} \\ \text{Suponemos } t &= 0.3125 \text{ in} \\ D_o &= 72 + 2(0.3125) = 72.63 \text{ in} \\ L/D_o &= 2.10 \quad D_o/t = 232.4\end{aligned}$$

De la FIGURA 6.1 : $T = 300^\circ F$ $B = 2,500$

$$P_a = \frac{2,500}{232.4} = 10.76$$

$P_a < P_{dis}$, por tanto, aumentamos $t = 0.375$

$$L/D_o = 2.09 \quad D_o/t = 194 \quad B = 3,500$$

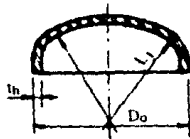
$$P_a = \frac{3,500}{194} = 18.04$$

Por tanto utilizaremos una placa de acero inoxidable 316 de :

$$\underline{\underline{0.375 \text{ in} = 3/8 \text{ in} = 0.953 \text{ cm}}}$$

Para las tapas de tipo elipsoidal 2:1 se utiliza la fórmula :

$$Pa = \frac{B}{L_1/t_h}$$



donde $L_1 = 0.9 D_o$ y el valor de B se determina de la siguiente manera :

- 1) Asumimos un valor de t_h y calculamos L_1/t_h y $L_1/100t_h$
- 2) Entramos a la FIGURA 6.1 y localizamos de lado izquierdo el valor $L_1/100t_h$
- 3) Con un movimiento horizontal intersectamos la línea denominada : LINEA DE ESFERA.
- 4) De la nueva intersección en movimiento vertical alcanzamos la línea de temperatura de diseño del material, para luego horizontalmente obtener el valor de B .

Para nuestro caso : $t_h = 0.25$

$$D_o = 72 + 2(0.25) = 72.5 \text{ in}$$

$$L_1 = 0.9(72.5) = 65.25 \text{ in}$$

$$L_1/t_h = 261 \quad L_1/100t_h = 2.61$$

De la FIGURA 6.1 $T = 300^{\circ}\text{F}$ $B = 6,750$

$$P_a = \frac{6,750}{261} = 25.86$$

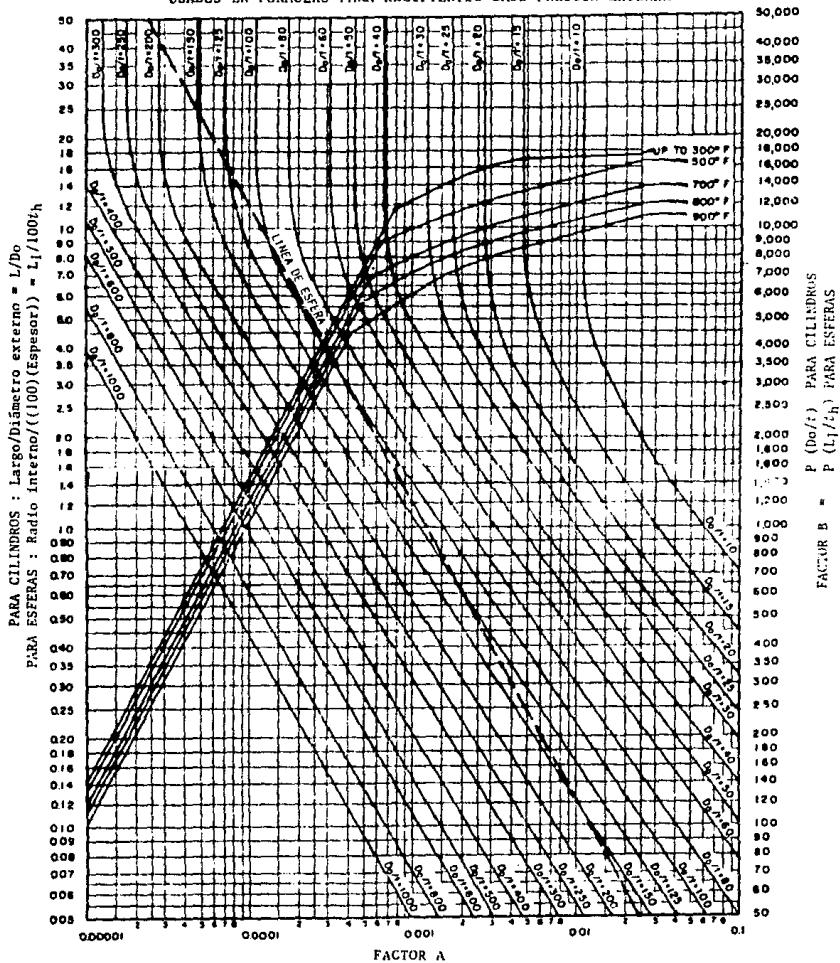
Por tanto, utilizaremos tapas de acero inoxidable 316 de :

$$\underline{0.25 \text{ in} = \frac{1}{4} \text{ in} = 0.635 \text{ cm}}$$

FIGURA 6.1

LOS VALORES DEL FACTOR A Y B

USADOS EN FORMULAS PARA RECIPIENTES BAJO PRESION EXTERNA



10.- DIMENSIONAMIENTO DEL DESTILADOR DV-101

10.1 CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE VAPOR GENERADA POR UNIDAD DE TIEMPO

De acuerdo al balance de materiales :

COMPONENTES -----	ALIMENTACION	FONDOS	DESTILADO	
	CORRIENTES (11) y (29)	CORRIENTE (13)	CORRIENTE (14)	CORRIENTE (12)
	kg	kg	kg	kg
Agua	428.95	-	11.05	417.90
2-MIZ	487.14	14.59	472.55	-
IMZ	22.73	-	22.02	0.71
Pesados e Impurezas	335.38	315.92	19.46	-
Xileno	1.06	-	-	1.06

El agua y el Xileno se evaporan al entrar al tanque casi en su totalidad.

Se debe dimensionar a las condiciones más críticas; por tanto, supondremos que todo el 2-MIZ y el IMZ que se alimentan al destilador se evaporan. Dado que el tanque estará agitado, se considerará que la temperatura en la mezcla se distribuye uniformemente.

Calor requerido para la saturación :

$$\text{Entran al sistema } Q = \frac{151,442 \text{ Kcal}}{\text{Lote}} = \frac{75,721 \text{ Kcal}}{\text{hr}}$$

De la SECCION 1.4 DEL CAPITULO se tiene que el calor sensible antes de la evaporación es : $Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_{11}$ (hasta 150°C) = 49,931.29 Kcal

El tiempo que consume este calentamiento es :

$$t = \frac{49,931.29 \text{ Kcal}}{75,721 \text{ Kcal/hr}} = 0.659 \text{ hr} = 40 \text{ minutos}$$

El calor que requiere la evaporación y el sobrecalentamiento de vapores es : $Q_4 + Q_5 + Q_9 + Q_{10} + Q_{11}$ (de 150 a 200°C) = 101,510.63 Kcal

El tiempo que consume este calentamiento es :

$$t = \frac{101,510.63 \text{ Kcal}}{75,721 \text{ Kcal/hr}} = 1.341 \text{ hr} = 80 \text{ minutos}$$

Se deben evaporar : 509.87 Kg

La velocidad promedio de la evaporación será :

$$\text{Velocidad} = \frac{509.87 \text{ Kg}}{1.341 \text{ hr}} = 380.216 \text{ Kg/hr}$$

10.2 CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL TANQUE

CONDICIONES DE OPERACION :

1.- Flujo máximo de vapor	380.22 Kg/hr	838.23 lb/hr
2.- Tiempo para la evaporación	2 hrs.	2 hrs.
3.- Alimentación	1,275.26 Kg	2,811.42 lb
4.- Masa residual	330.51 Kg	728.64 lb
5.- Temperatura @ comienzo de evaporación	70°C	158°F
6.- Temperatura @ final de evaporación	200°C	392°F
7.- Presión	10 mm Hg	0.1934 lb/in ²

La condición crítica a la que se deben evaluar las densidades del vapor y del líquido es a temperatura de 150°C, ya que en este punto la densidad del líquido está más cercana a la del vapor y se puede presentar un mayor arrastre.

Con base a las propiedades T_c , P_c y W del IM2 y 2-MIZ (componentes en fase vapor @ 150°C) obtenidos por contribución de grupos (9), y utilizando las ecuaciones 3-21 y 3-22 del Perry (2), se obtuvo :

$$\rho_v @ 150^\circ\text{C y } 10 \text{ mm Hg} = 0.0054 \text{ lb/ft}^3$$

Utilizando igualmente las ecuaciones 3-58, 3-59 y 3-60 del Perry (2) (Procedimiento de Bhirud), se obtuvo la densidad del líquido saturado :

$$\rho_{\text{sat}} @ 150^{\circ}\text{C y } 10 \text{ mm Hg} = 38.1753 \text{ lb/ft}^3$$

Memoria de Cálculo (B) :

1.- Cálculo de la velocidad permisible de vapor :

$$V_a = K \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Para tanques de proceso sin eliminador de niebla $K = 0.157$

$$V_a = 0.157 \left(\frac{38.1753 - 0.0054}{0.0054} \right)^{\frac{1}{2}} = 13.20 \text{ ft/seg}$$

La velocidad de diseño,

$$V_d = 0.4 V_a = 5.28 \text{ ft/seg}$$

2.- Cálculo del diámetro mínimo :

$$D_{\text{min}} = 0.226 \left(\frac{M_v}{V_d \rho_V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{pulgadas})$$

donde $M_v = \text{flujo de vapor (lb/hr)}$

$$D_{\min} = 0.226 \left(\frac{838.23}{(0.0054) (5.28)} \right)^{\frac{1}{2}} = 38.75 \text{ in}$$

Redondeando D_{\min} al múltiplo de 6 inmediato superior :

$$D = 42 \text{ in}$$

3.- Dimensionamiento de la boquilla de salida :

$$V_{\text{rec}} = 4,000 - 6,000 \text{ ft/min CRANE 3-16 (7)}$$

$$d = 0.226 \left(\frac{838.23}{(0.0054) (100)} \right)^{\frac{1}{2}} = 8.90 \text{ in} \rightarrow 10 \text{ in Céd. 40 ac. } \underline{\hspace{1cm}}$$

inox. 316 CRANE B-17
(7) .

4.- Cálculo del volumen del recipiente :

$$\text{Corriente (11)} = 3,351.54 \text{ lbs.} - 2,138.84 \text{ lbs.} = 1,212.70 \text{ lbs.}$$

$$\text{Corriente} = 49.62 \text{ Kg} \left(\frac{\text{lt}}{1.036 \text{ Kg}} \right) = 47.90 \text{ lbs. (2-MIZ sólido)}$$

$$\text{T O T A L} = 1,260.60 \text{ lbs.} = 44.51 \text{ ft}^3$$

5.- Dimensionamiento general :

$$\text{altura } h = 2,200 \frac{(44.51 \text{ ft}^3)}{(42 \text{ in})^2} = 55.51 \text{ in}$$

Dado que el recipiente está a vacío 0.19 psia, se recomienda que $L/D = 1$; por lo tanto, dado el resultado de h , el diámetro del recipiente debe aumentar.

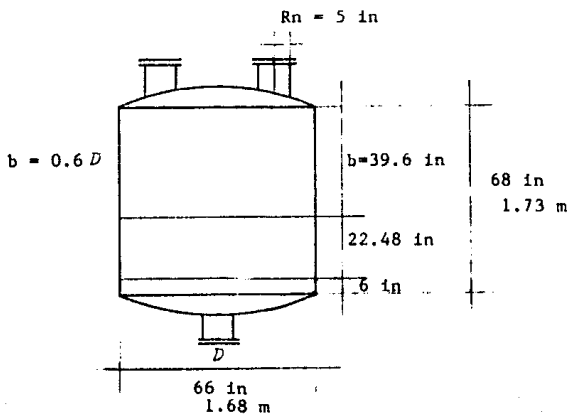
Proponemos $D = 66 \text{ in}$

$$h = \frac{2,200 (44.51 \text{ ft}^3)}{(66 \text{ in})^2} = 22.48 \text{ in}$$

Verificando el flujo de vapor :

$$Nv = \left(\frac{66}{0.226} \right)^2 (0.0054) (5.28) = 2,431.64 \text{ lb/hr}$$

Lo que indica que no habrá problema en el flujo de vapor.



Cálculo del espesor del recipiente :

De acuerdo al procedimiento ASME para recipientes sometidos a presión externa (3) ; es decir, que se encuentran a vacío :

En tapas elipsoidales 2:1

$$h = D/4 = 16.5 \text{ in}$$
$$h/3 = 5.5 \text{ in}$$
$$L = 68 + 2(5.5) = 79 \text{ in}$$

Suponemos $t = 0.3125 \text{ in}$

$$D_o = 66 + 2(0.3125) = 66.63 \text{ in}$$

$$L/D_o = 1.19 \quad D_o/t = 213.2$$

De la FIGURA 6.1 $T = 572^\circ\text{F}$ $B = 5,166$

$$P_a = \frac{5,166}{213.2} = 24.23$$

para $t = 0.25 \text{ in}$

$$L/D_o = 1.19 \quad D_o/t = 266 \quad B = 3,500$$

$$P_a = \frac{3,500}{266} = 13.16$$

Por tanto, utilizaremos una placa de acero inoxidable 316 de :

$$\underline{0.3125 \text{ in} = 5/16 \text{ in} = 0.794 \text{ cm}}$$

Y para las tapas $t_h = 0.25 \text{ in}$ $D_o = 86.6 \text{ in}$ $L_1 = 59.85 \text{ in}$
 $L_1/t_h = 239.4$ $L_1/100t_h = 2.394$ $B = 6,500$

$$Pa = \frac{6,500}{239.4} = 27.15$$

y colocaremos tapas de ac. inoxidable 316 de :

$$\underline{0.25 \text{ in} = \frac{1}{2} \text{ in} = 0.635 \text{ cm}}$$

10.3 CÁLCULO DE LA LONGITUD DEL SERPENTÍN

10.3.1 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR POR EL LADO DEL TUBO

$$Q = 75,721 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} = 300,480.16 \frac{\text{BTU}}{\text{hr}}$$

$$\text{Flujo : Aceite térmico} = 5,963 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}} = 28.81 \text{ GPM}$$

$$\text{Densidad aceite } \rho_{ac} = \frac{0.91 \text{ Kg}}{\text{lt}} = \frac{56.81 \text{ lb}}{\text{ft}^3}$$

$$\text{Viscosidad aceite } \mu_{ac} = 0.305 \text{ cp}$$

La velocidad recomendada para el aceite es de 5ft/s

La caída de presión promedio $\Delta P_{100} = 3 \text{ PSI}/100 \text{ ft}$

Por medio del procedimiento PPC-01 de Bufete Industrial (4) :

1) Para un flujo de 28.81 GPM

	D	D interno	NRe	f	ΔP_{100}	V
	in	in			PSI	ft/s
*	1½	1.61	169,000	0.02186	2.47	4.53
	1	1.049	259,000	0.02342	22.52	10.68

2) Para un doble serpentín con flujo de 14.41 GPM

	D	D interno	NRe	f	ΔP_{100}	V
	in	in			PSI	ft/s
	1	1.049	129,000	0.02416	5.81	5.34

Se evaluará el tubo Céd. 40 de $1\frac{1}{2}$ in acero inoxidable 316

De la FIGURA 24 del Kern (1): $J_H = 400$

$$h_i = \frac{J_H k}{d_{in}} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14}$$

donde $k = 0.062 \text{ BTU/ft}^2 \text{ hr } (^{\circ}\text{F/ft})$

$\mu_w = 0.85 \text{ cp @ } 70^{\circ}\text{C}$

$C_p = 0.515 \text{ BTU/lb}^{\circ}\text{F}$

$\mu = 0.305 \text{ cp @ } 240^{\circ}\text{C}$

$d_{in} = 0.13 \text{ ft}$

Sustituyendo,

$$h_i = 293.05 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 ^{\circ}\text{F}}$$

El diámetro del serpentín, D_s , va a ser el 70% del diámetro interno del tanque, D ; por lo tanto, $D_s = 1.18 \text{ m} = 46.20 \text{ in}$ y el cálculo de h_{is} es :

$$h_{is} = 293.05 (1 + 3.5 (1.61/46.20)) = 328.79 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 ^{\circ}\text{F}}$$

Finalmente, calculando h_{os} ,

$$h_{os} = 328.79 \left(\frac{1.61}{1.90} \right) = \underline{\underline{278.61 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 ^{\circ}\text{F}}}}$$

10.3.2 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR -----POR EL LADO DE LA AGITACIÓN-----

El efecto de los sólidos suspendidos se vuelve importante arriba del 1%, causando una declinación en el coeficiente de transferencia de calor. Son muy escasos y particulares los trabajos presentados respecto a coeficientes de transferencia de calor de pastas (suspensiones sólido-líquido) en tanques agitados.

RASE menciona que se pueden estimar los coeficientes de transferencia para mezclas que siguen un comportamiento newtoniano mediante la adición de algunos términos a las ecuaciones utilizadas para líquidos.

Para un recipiente como el que se ilustra en la SECCION 8.2.2 del cálculo para dimensionar el reactor con serpentín y agitador tipo turbina, se tiene una ecuación para la transferencia de calor por serpentín y con un agitador tipo ancla, tomada de la TABLA 8.6 del RASE (5) :

$$h = \frac{(0.87)k}{dt} \left(\frac{\bar{c} N D_i^2}{\bar{\mu}} \right)^{0.62} \left(\frac{\bar{c}_p \bar{\mu}}{k} \right)^{0.33} \left(\frac{\bar{\mu}}{\bar{\mu}_w} \right)^{0.14}$$

Rango de Reynolds aplicable : $3 \times 10^2 - 2.6 \times 10^5$

- h = Coeficiente de transferencia de calor, BTU/hr ft² °F
 d_{ext} = Diámetro externo del tubo del serpentín, ft
 \bar{k} = Conductividad térmica de la mezcla, BTU/ft² hr (°F/ft)
 $\bar{\rho}$ = Densidad de la mezcla, lb/ft³
 $\bar{\mu}$ = Viscosidad de la mezcla, lb/ft hr
 D_I = Diámetro del agitador, ft
 N = Revoluciones del agitador por unidad de tiempo, rpm
 $\bar{\mu}_w$ = Viscosidad de la mezcla en la pared del serpentín, lb/ft hr

Modificando el coeficiente de transferencia para mezclas con comportamiento Newtoniano, se tiene :

$$h_{mix} = \left(\frac{C_{pI}}{C_{pf}} \right)^{0.13} \left(\frac{\rho_p}{\rho_f} \right)^{-0.16} \left(\frac{Mc/\rho_p}{1 - (Mc/\rho_p)} \right)^{-0.04}$$

- C_{pI} = Capacidad calorífica del sólido, BTU/lb °F
 C_{pf} = Capacidad calorífica del fluido, BTU/lb °F
 ρ_p = Densidad del sólido, lb/ft³
 ρ_f = Densidad del fluido, lb/ft³
 Mc = Masa de sólido en la mezcla por unidad de volumen de la mezcla, lb/ft³

\bar{C}_p y $\bar{\rho}$ se determinan en base aditiva con relación a las concentraciones.

Así,

$$\bar{C}_p = 0.40 \frac{BTU}{lb^\circ F} \quad \bar{\rho} = 81.34 \frac{lb}{ft^3}$$

$$C_{pI} = 0.352 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}^\circ\text{F}} \quad e_p = 94.99 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$$

$$C_{pf} = 1 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}^\circ\text{F}} \quad e_f = 62.43 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$$

Los valores de \bar{k} y $\bar{\mu}$ pueden estimarse como sigue :

$$\bar{k} = k_f \frac{2k_f + kI - (2Mc/e_p)(k_f - kI)}{2k_f + kI + (2Mc/e_p)(k_f - kI)}$$

k_f = Conductividad térmica del fluido, $\text{BTU}/\text{ft}^2 \text{ hr } (^\circ\text{F}/\text{ft})$

kI = Conductividad térmica efectiva del sólido, $\text{BTU}/\text{ft}^2 \text{ hr } (^\circ\text{F}/\text{ft})$

$$\bar{\mu} = \mu_f (1 + 2.5 (Mc/e_p) + 7.54 (Mc/e_p)^2)$$

$$\bar{\mu}_w = \mu_w (1 + 2.5 (Mc/e_p) + 7.54 (Mc/e_p)^2)$$

μ_f = Viscosidad del fluido, $\text{lb}/\text{ft hr}$

μ_w = Viscosidad del fluido en la pared de la tubería, $\text{lb}/\text{ft hr}$

$$Mc = 31.81 \text{ lb}/\text{ft}^3$$

$$k_f = 0.317 \text{ BTU}/\text{ft}^2 \text{ hr } (^\circ\text{F}/\text{ft})$$

$$kI = 47.10 \text{ BTU}/\text{ft}^2 \text{ hr } (^\circ\text{F}/\text{ft})$$

$$\mu_f = 0.952 \text{ cp} = 2.303 \text{ lb}/\text{ft hr} @ 70^\circ\text{C}$$

$$\mu_w = 0.673 \text{ cp} = 1.628 \text{ lb}/\text{ft hr} @ 150^\circ\text{C}$$

Calculando,

$$\bar{\mu} = 6.178 \frac{\text{lb}}{\text{ft hr}} @ 70^{\circ}\text{C} \quad \bar{\mu}_w = 4.367 \frac{\text{lb}}{\text{ft hr}} @ 150^{\circ}\text{C}$$

$$\bar{k} = 1.528 \frac{\text{BTU}}{\text{ft}^2 \text{ hr } (^{\circ}\text{F}/\text{ft})}$$

Substituyendo para obtener el coeficiente de transferencia de calor con $N = 36 \text{ rpm}$ y $D_I = D/2 = 33 \text{ in} = 2.75 \text{ ft}$

$$\bar{N}Re = \frac{\bar{c} N D_I^2}{\mu} = 2.15 \times 10^5$$

$$y \quad h = 24,671 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 ^{\circ}\text{F}}$$

Obtenemos h_{mix} ,

$$h_{mix} = 24,671 \left(\frac{0.352}{1} \right)^{0.13} \left(\frac{24.99}{62.43} \right)^{-0.16} \left(\frac{0.335}{1-0.335} \right)^{-0.04}$$

$$h_{mix} = 20,701 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 ^{\circ}\text{F}}$$

$$\text{de manera que } U_o = \frac{h_{mix} h_o s}{h_{mix} + h_o s} = 274.91 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 ^{\circ}\text{F}}$$

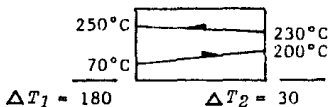
Aplicando un factor de obstrucción $R_d = 0.004$

$$h\bar{d} = \frac{1}{R_d} = 250$$

Calculando U_D :

$$U_D = \frac{U_c h\bar{d}}{U_c + h\bar{d}} = \frac{130.932 \text{ BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

Estimación del LMTD :



$$LMTD = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \Delta T_1 / \Delta T_2} = \frac{83.72^\circ\text{C}}{\ln 180 / 30} = 182.69^\circ\text{F}$$

Por tanto, el área del tubo será :

$$A = \frac{Q}{U_D LMTD} = 12.56 \text{ ft}^2$$

y la longitud del serpentín,

$$\text{longitud} = 12.56 \text{ ft}^2 \frac{\text{ft}}{(0.497 \text{ ft}^2)} = \frac{25.275 \text{ ft}}{\underline{\quad}} = \underline{\underline{7.71 \text{ m}}}$$

Dado que $D_c = 1.18 \text{ m}$, cada vuelta lleva :

$$\pi D_c = \pi (1.18) = 3.71 \text{ m/vuelta}$$

de manera que el número de vueltas es :

$$\text{No. vueltas} = 7.71 (1/3.71) = \frac{2.08}{\underline{\quad}} \rightarrow \underline{\underline{3}}$$

Si la separación de cada vuelta es $4 \text{ dct} = 0.19 \text{ m}$, la altura total del serpentín será :

$$H = 3(0.19 \text{ m}) = \underline{\underline{0.57 \text{ m}}}$$

11.- DIMENSIONAMIENTO DEL CRISTALIZADOR C-101

11.1 CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE ACETONA-XILENO EVAPORADA POR UNIDAD DE TIEMPO

De acuerdo al balance de materiales al iniciarse la evaporación, se encuentran en el cristalizador :

COMPONENTES	ALIMENTACION CORRIENTE (25) (Kg)	FONDOS CORRIENTE (27) (Kg)	DESTILADO CORRIENTE (26) (Kg)
Agua	5.22	5.22	
2-MIZ	80.39	80.39	
IMZ	17.95	17.95	
Acetona	771.14	477.50	293.63
Xileno	1,565.18	1,528.03	37.15
Pesados e I_m purezas	19.46	19.46	

Tiempo requerido para llevar a los solventes a la saturación : 1.41 hrs.

Tiempo requerido para la evaporación de solventes : 0.59 hrs.

Se deben evaporar : 330.78 Kg

La velocidad promedio de la evaporación será : $\frac{330.78 \text{ Kg}}{0.59 \text{ hrs}} = 560.64 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}}$

11.2 CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL CRISTALIZADOR

CONDICIONES DE OPERACION :

1.- Flujo máximo de vapor	560.64 Kg/hr	1,235.99 lb/hr
2.- Tiempo para evaporación	2 hrs.	2 hrs.
3.- Alimentación máxima	2,752 Kg	6,067.02 lb
4.- Cristalización máxima	396.23 Kg	873.52 lb
5.- Tiempo por cristalización	2 hrs.	2 hrs.
6.- Medio de calentamiento	Vapor 3 Kg/cm ²	Vapor 42.66 lb/in ²
7.- Medio de enfriamiento	Agua 18°C Salmuera -6°C	Agua 64.4°F Salmuera 21.20°F
8.- Temperatura máxima	84°C	183.20°F
9.- Temperatura mínima	- 6°C	21.20°F
10.- Presión de operación	Atmosférica	14.7 lb/in ²

La densidad del vapor promedio e_v y del fluido e_L , en base a las concentraciones en la fase vapor y líquido, son :

$$e_v = 0.14 \text{ lb/ft}^3 \quad e_L = 53.67 \text{ lb/ft}^3$$

Memoria de Cálculo (8) :

1.- Velocidad permisible de vapor :

$$V_a = 0.157 \left(\frac{L_v - L_L}{L_v} \right)^{\frac{1}{2}} = 3.07 \text{ ft/seg}$$

Velocidad de diseño, $V_d = 0.4 V_a = 1.23 \text{ ft/seg}$

2.- Diámetro mínimo, $D_{min} = 0.226 \left(\frac{M_v}{V_d L_v} \right)^{\frac{1}{2}} = 19.16 \text{ in}$

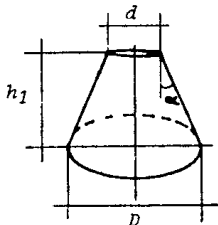
Redondeando al múltiplo de 6 inmediato superior : $D = 24 \text{ in}$

3.- Dimensionamiento de la boquilla de salida : $V_{rec} = 4,000-6,000 \text{ ft/min}$
CRANE 3-18 (6)

$$d = 0.226 \left(\frac{M_v}{V_{rec} L_v} \right)^{\frac{1}{2}} = 2.12 \text{ in} \rightarrow 2\frac{1}{2} \text{ in Céd. 40 ac. inox. 316}$$

CRANE B-17 (7)

4.- Cálculo del volumen del recipiente :



$$\text{Fondo cónico : Volúmen } V = \frac{\pi}{12} h_1 (D^2 + Dd + d^2)$$

$$\text{Si } \alpha = 30, d = 10.02 \text{ in (10 in Céd. 40), } \tan \alpha = (D-d)/h$$

$$\text{Para } D = 24 \text{ in, } h_1 = 24.21 \text{ in y } V = 3.37 \text{ ft}^3$$

El volúmen total que ocupa el fluído es 3,253 lts. = 111.33 ft³, lo que nos daría un cristalizador de 33.46 ft de largo por 2 ft de diámetro y esto no es lógico.

En base a la cantidad de líquido que debemos tener en el cristalizador, proponemos $D = 66 \text{ in}$

Con $D = 66 \text{ in}$, $d = 12 \text{ in}$ (12 in Céd. 40), se obtiene :

$$h_1 = 93.53 \text{ in} = 7.79 \text{ ft y el volúmen de la sección cónica :}$$

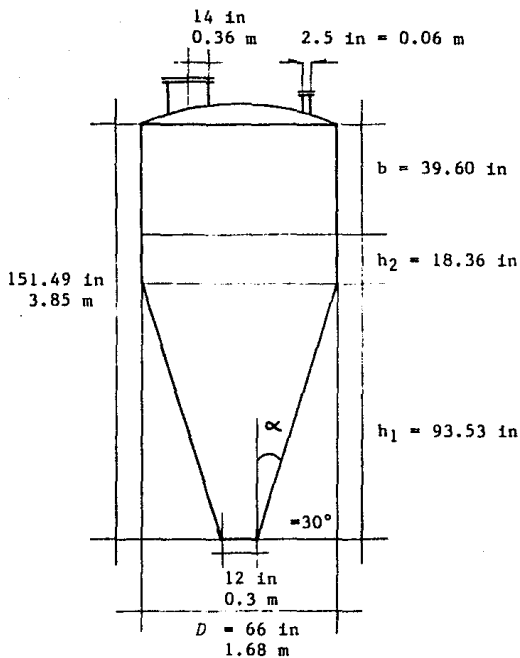
$$V = 74.99 \text{ ft}^3$$

En la parte cilíndrica del cristalizador, el líquido tendrá una altura $h_2 = 1.53 \text{ ft}$

5.- Dimensionamiento general :

$$\text{Altura total ocupada por el líquido} = h_1 + h_2 = 93.53 + 18.36 = 111.89 \text{ in}$$

$$b = 0.6 D = 0.6 (66 \text{ in}) = 39.60 \text{ in}$$



Cálculo del espesor del recipiente :

Costura longitudinal del cilindro : $t = \frac{P_{dis} R}{SE - 0.6 P_{dis}} + C.A.$

$$\begin{aligned}
 R &= 66/2 = 33 \text{ in} \\
 S &= 16,334 \text{ @ } 200^\circ\text{F Material SA-240-316} \\
 &\quad \text{Acero Inoxidable} \\
 E &= 0.8 \\
 C.A &= 1/16 \text{ in (servicio no corrosivo)} \\
 P_{dis} &= 14.7 + 30 = 34.7 \text{ PSI}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo, $t = 0.18 \text{ in}$

Para la sección cónica (3) : $t = \frac{P_{dis} D}{2 \cos \alpha (SE - 0.6 P_{dis})}$

$$\alpha \leq 30^\circ$$

Sustituyendo, $t = 0.14 \text{ in}$

Se utilizará una placa de $0.25 \text{ in} = \frac{1}{4} \text{ in} = 0.635 \text{ cm}$

Para la tapa elipsoidal 2:1 (3) : $t = \frac{P_{dis} D}{2 SE - 0.2 P_{dis}} + C.A.$

Sustituyendo, $t = 0.18 \text{ in}$

Por lo que se utilizará una tapa de $0.25 \text{ in} = \frac{1}{4} \text{ in} = 0.635 \text{ cm}$

11.3 CÁLCULO DE LA LONGITUD DEL SERPENTÍN

11.3.1 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR ----- POR EL LADO DEL TUBO -----

Se dimensiona a la condición crítica que es el enfriamiento de la primera cristalización.

$$Q = 167,684.4 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} = 665,414 \frac{\text{BTU}}{\text{hr}}$$

$$\text{Flujo de salmuera} = 51.19 \text{ GPM}$$

$$\begin{aligned} \text{Viscosidad salmuera} &= 3.08 \text{ cp} \\ \text{Densidad salmuera} &= 74.26 \text{ lb/ft}^3 \\ \text{Velocidad recomendada} &= 3-7 \text{ ft/seg} \\ \Delta P_{100} &= 2 \text{ PSI/100 ft} \end{aligned}$$

1) Manejo de un sólo flujo de 51.19 GPM (4) :

	D in	D interno in	NRe	f	ΔP_{100} PSI	V ft/s
*	2	2.067	30,200	0.02579	3.44	4.89
	2½	2.469	25,300	0.02628	1.44	3.43

Se seleccionó la tubería de 2 in Céd. 40, ya que por tratarse de la condición más extrema, cubre adecuadamente los requisitos de ΔF_{100} y V , además de que esta línea también manejará vapor y una tubería de un diámetro mayor, puede disminuir considerablemente la velocidad recomendada.

De la FIGURA 24 del Kern (1) $J_H = 95$

$$\text{Si, } k = 0.259 \text{ BTU/ft}^2 \text{ hr } (^\circ\text{F/ft})$$

$$d_{in} = 2.067 \text{ in} = 0.17 \text{ ft}$$

$$C_p = 0.808 \text{ BTU/lb } ^\circ\text{F}$$

$$\mu = 7.44 \text{ lb/ft hr}$$

$$\mu_w = 7.02 \text{ lb/ft hr}$$

Sustituyendo en la ecuación de la FIGURA 24 (1) :

$$h_i = 410.8 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

El serpentín debe quedar centrado con respecto a la altura del líquido; por la geometría del cristalizador consideraremos un diámetro D relativo para la determinación de D_c .

$$\text{Supondremos } D_{\text{relativo}} = 39 \text{ in y } D_c = 0.7(39) = 27.3 \text{ in}$$

$$h_{is} = 410.8 (1 + 3.5 (2.067/27.3)) = 519.66 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

$$\text{por tanto, } h_{os} = 519.66 (2.067/2.375) = 452.27 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

11.3.2 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR -----POR EL LADO DE LA AGITACIÓN-----

Para este caso se aplican las mismas ecuaciones utilizadas en la SECCION 10.3.2 del odculo para el destilador, ya que dicha fórmula aplica por igual para propela que para ancla.

En este caso :

$$\bar{C}_p = 0.463 \frac{BTU}{lb \text{ } ^\circ F} \quad \bar{C} = 55.32 \text{ lb/ft}^3$$

$$C_{pI} = 0.401 \frac{BTU}{lb \text{ } ^\circ F} \quad C_p = 67.62 \text{ lb/ft}^3$$

$$C_{pf} = 0.476 \frac{BTU}{lb \text{ } ^\circ F} \quad C_f = 52.44 \text{ lb/ft}^3$$

$$M_c = 7.85 \text{ lb/ft}^3$$

$$k_f = 0.0833 \text{ BTU/ft}^2 \text{ hr (} ^\circ F/\text{ft)}$$

$$k_I = 4.0328 \text{ BTU/ft}^2 \text{ hr (} ^\circ F/\text{ft)}$$

$$\mu_f = 2.00 \text{ lb/ft hr @ } 10^\circ C$$

$$\mu_w = 2.22 \text{ lb/ft hr @ } - 6^\circ C$$

y por tanto,

$$\bar{\mu} = 2.784 \frac{lb}{ft \text{ hr}} \quad \bar{\mu}_w = 3.09 \frac{lb}{ft \text{ hr}}$$

$$\bar{k} = 0.13 \frac{BTU}{ft^2 \text{ hr (} ^\circ F/\text{ft)}}$$

De manera que sustituyendo para obtener el coeficiente de transferencia de calor con $N = 36 \text{ rpm}$ y $D_I = D_{\text{relativo}}/2 = 19.5 \text{ in}$

$$\overline{NRe} = 1.13 \times 10^5$$

$$h = 1,633.55 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

$$\text{y finalmente } h_{mix} = \frac{1,663.61 \text{ BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

Calculando U_c

$$U_c = 355.60 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

El factor de obstrucción de la salmuera es $R_d = 0.001$; por lo tanto, $h_d = 1,000$ y,

$$U_D = \frac{262.32 \text{ BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

Debido a que el medio enfriante siempre mantiene un gradiente de 15°C respecto a la solución cristalizadora, $LMTD = 15^\circ\text{C} = 59^\circ\text{F}$

Cálculo del Area,

$$A = \frac{Q}{U_D LMTD} = 42.99 \text{ ft}^2$$

y la longitud del serpentín será :

$$\text{Longitud} = 42.99 \text{ ft}^2 \left(\frac{\text{ft}}{0.622 \text{ ft}^2} \right) = \underline{\underline{69.12 \text{ ft} = 21.07 \text{ m}}}$$

Con $D_c = 0.69 \text{ m}$ en cada vuelta existen 2.18 m y requeriremos de :

10 vueltas

Si la separación de cada vuelta es $2 \text{ det} = 0.12 \text{ m}$, la altura total _
del serpentín será :

$$H = 10(0.12 \text{ m}) = \underline{\underline{1.21 \text{ m}}}$$

BIBLIOGRAFIA CAPITULO VI

- 1 Kern, Donald O., " Process Heat Transfer " (International Student, ed.) Mc Graw Hill Kogakusha, LTD., New York, 1950 .
- 2 Perry, Robert H. & Green Don, " Perry's Chemical Engineers Handbook ", 6ta. ed., Physical and Chemical Data, Vapor Density and Liquid Density, Mc Graw Hill Book Co., New York, 1984 .
- 3 ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Sección VIII, División 1, American Society Mechanical Engineers, New York, 1976 .
- 4 Procedimiento para Dimensionamiento de Tuberías PPC-01, Procedimientos de Cálculo de Bufete Industrial, Agosto 1984, 39 pp.
- 5 Rase, Howard F., " Chemical Reactor Design for Process Plants ", Principles and Techniques, volumen 1, capítulo 8, John Wiley & Sons, New York, 1977 .
- 6 Rase, Howard F., " Chemical Reactor Design for Process Plants ", Case Studies & Design Data, volumen 2, caso de estudio 113, apéndice B, D y F, John Wiley & Sons, New York, 1977 .
- 7 Crane, " Flow of Fluids Through Valves, Fittings, and Pipe ", Technical Paper No. 410, vigésimo primera edición, Crane Co., New York, 1982 .
- 8 Procedimiento para Diseño de Recipientes de Proceso PPC-03, Procedimientos de Cálculo de Bufete Industrial, Abril 1985, 30 pp.
- 9 Calderón, Salvador, " Estimación de Propiedades Termofísicas de Componentes Puros por Contribución de Grupos ", Tesis Profesional, Universidad Iberoamericana, México, D.F., 1987 .
- 10 Reid, Prausnitz, Sherwood, " The Properties of Gases and Liquids ", tercera ed., Capítulo 9, Mc Graw Hill Book Co., New York, 1977 .
- 11 Dean, John A., " Lange's Handbook of Chemistry " , onceava ed., Mc Graw Hill Book Co., New York, 1974 .
- 12 Aersin & Street, " Applied Chemical Process Design ", Plenum Press, New York, 1978 .

VII.- EVALUACION ECONOMICA

PAGINA

1.	INTRODUCCIÓN	316
2.	ESTIMACIÓN DE LA INVERSIÓN TOTAL	317
2.1	ESTIMACIÓN DE LA INVERSIÓN FIJA, (IF)	318
2.2	ESTIMACIÓN DE LA INVERSIÓN EN OTROS RUBROS, (Io)	325
2.3	ESTIMACIÓN DEL CAPITAL DE TRABAJO, (Iw)	326
2.4	CÁLCULO DE LA INVERSIÓN TOTAL, (I)	328
3.	DETERMINACIÓN DE COSTOS Y EVALUACIÓN DEL PROYECTO	
3.1	DETERMINACIÓN DE LAS VENTAS TOTALES	329
3.2	DETERMINACIÓN DEL COSTO DE PRODUCCIÓN	330
3.2.1	COSTO DE MATERIA PRIMA	330
3.2.2	COSTO DE SERVICIOS	330
3.2.3	COSTO DE MANO DE OBRA	333
3.2.4	DEPRECIACIÓN	335
3.2.5	COSTO TOTAL DE PRODUCCIÓN	336
3.3	DETERMINACIÓN DE LOS GASTOS DE VENTAS	337
3.4	DETERMINACIÓN DE LOS GASTOS DE ADMINISTRACIÓN	338
3.5	CÁLCULO DE LOS ESTADOS FINANCIEROS PRO-FORMA	339
4.	CONCLUSIONES	346
	BIBLIOGRAFIA	347

1.- I N T R O D U C C I O N

*En la evaluación económica del Proyecto, está basada la decisión de _
una Compañía para la comercialización de un proceso.*

*Como en todo Proyecto de Inversión, aquí se obtendrá el monto de la _
inversión para el proceso de fabricación del 2-Metilimidazol (2-MIZ)
en la situación actual. Esto no se hace en forma minuciosa porque _
siempre habrá variaciones e imprevistos no considerados, pero sí se _
puede estimar un valor aproximado de los equipos principales, de los
servicios auxiliares y de los costos fijos y variables del proceso.*

*Con todos estos datos podremos estimar la inversión requerida y para
un volumen de ventas dado podremos calcular la rentabilidad del proce
so en forma más precisa de lo que se hizo en el análisis de mercado.*

*Todo esto servirá para llegar a la decisión final que se pretende dar:
El proceso es rentable y puede aplicarse en el país.*

* * * * *

2.- ESTIMACION DE LA INVERSION TOTAL

La Inversión Total o Capital Arriesgado, I, es una serie de egresos que se efectúan una sola vez durante la vida del proceso (1); esta serie de egresos la constituyen la inversión en el proceso, la inversión en equipos auxiliares, el capital de trabajo y la inversión en otros rubros como terreno, edificios, etc.

La inversión en el Proceso I_f está constituida por los egresos dentro de los límites de batería y corresponde generalmente a la inversión en los equipos de proceso instalados; esta inversión junto con la inversión en equipos de servicios al proceso que conforman la inversión en equipos auxiliares, I_A , dan origen a la inversión fija, I_F .

La Inversión Fija junto con la inversión en otros rubros, I_o , dan lugar a la Inversión en Planta, I_p , o Activo Fijo.

El Capital de Trabajo, I_w , es el dinero que se debe dejar disponible para permitir la operación de la Empresa, incluyendo efectivo requerido, inventarios de materia prima y producto terminado, cuentas por cobrar, cuentas por pagar e imprevistos.

Por tanto,

$$\begin{aligned} I &= I_f + I_A + I_o + I_w \\ I &= I_F + I_o + I_w \\ I &= I_p + I_w \end{aligned}$$

2.1 ESTIMACIÓN DE LA INVERSIÓN FIJA, (IF)

La Inversión en Equipos de Proceso, If, y en Equipos Auxiliares, Ia, se estimó por las cotizaciones realizadas con los Proveedores en base a la capacidad de los equipos y su material de construcción, con fecha a julio de 1988 . Todas las cotizaciones incluyen gastos de traslado y la mayoría de los equipos son de origen nacional.

Siguiendo el método de Rudd (2), se construyó un listado de los equipos mayores de proceso acompañados de la capacidad aproximada que manejan. Esta lista incluye agitadores, bombas, recipientes, cambiadores de calor, secadores, eyectores, centrífuga y máquina de empaclado. Dicho listado se presenta en la TABLA 7.1 .

De igual manera, se elaboró un listado de los equipos para las diferentes áreas de servicios auxiliares que incluye bombas, recipientes, cambiadores de calor, generador de vapor, y un sistema de enfriamiento de salmuera por medio de amoníaco. Este listado se presenta en la TABLA 7.2 .

Es importante hacer notar que todas las cotizaciones incluyen la instalación del equipo, pero para poder obtener la Inversión en Equipo de Proceso, If, hay que llevar a cabo un ajuste para incluir el costo de las tuberías e instrumentación.

TABLA 7.1

INVERSION EN EQUIPOS DE PROCESO PRINCIPALES
INSTALADOS, (IE)

(COTIZACIONES REALIZADAS DURANTE EL MES DE JULIO DE 1988)

EQUIPO	CLAVE	CAPACIDAD	COSTO M\$
Agitador tipo propela para neutralizar Glioxal.	A-101	A. Inox. 316, 7.5. H.P., 180 R.P.M.	6,223.00
Agitador tipo turbina para reactor	A-102	A. Inox. 316, 7.5 H.P., 165 R.P.M.	6,223.00
Agitador tipo ancla para destilar 2-MIZ	A-103	A. Inox. 316, 5 H.P., 36 R.P.M.	10,891.00
Agitador tipo propela para cristalizar 2-MIZ	A-104	A. Inox. 316, 5 H.P., 36 R.P.M.	10,891.00
Bomba centrífuga para Glioxal.	B-101	A. Inox. 316, 5 H.P., 20 G.P.M.	5,106.00
Bomba centrífuga para amoníaco.	B-102	A. Inox. 316, 5 H.P., 20 G.P.M.	5,106.00
Bomba centrífuga para acetaldéido.	B-103	A. Inox. 316, 5 H.P., 20 G.P.M.	5,106.00
Bomba centrífuga para Glioxal neutro.	B-104	A. Inox. 316, 5 H.P., 20 G.P.M.	5,106.00
Bomba centrífuga para mezcla de reacción.	B-105	A. Inox. 316, 15 H.P., 50 G.P.M.	12,180.00
Bomba centrífuga para evaporación.	B-106	A. Inox. 316, 15 H.P., 50 G.P.M.	12,180.00
Bomba centrífuga para 2-MIZ condensado.	B-107	A. Inox. 316, 5 H.P., 30 G.P.M.	5,106.00
Bomba centrífuga para acetona.	B-108	A. Inox. 316, 5 H.P., 30 G.P.M.	5,106.00
Bomba centrífuga para Xileno.	B-109	A. Inox. 316, 5 H.P., 30 G.P.M.	5,106.00

TABLA 7.1 (CONTINUA)

EQUIPO	CLAVE	CAPACIDAD	COSTO M\$
Bomba vertical para recirculación de aguas madres.	B-110	A. Inox. 316, 5 H.P., 5.5 G.P.M.	4,823.00
Bomba de vacío con sello de aceite.	BV-101	Fierro colado, 5 H.P., 673 G.P.M.	50,000.00
Condensador/Enfriador de vapor.	CC-101	A. Inox. 316	14,167.00
Condensador de 2-MIZ destilado.	CC-102	A. Inox. 316	14,367.00
Cristalizador.	C-101	A. Inox. 316, 5,387 lts.	17,368.00
Centrífuga.	CF-101	Tipo canasta, A. Inox. 316, 130 Kg	68,809.00
Destilador diferencial de 2-MIZ	DV-101	A. Inox. 316, 3,835 lts.	21,963.00
Escamador de 2-MIZ	ES-101	A. Inox. 304, 4.5X0.8 m	20,579.00
Evaporador tipo calandria	EV-101	A. Inox. 316, 800 Kg/hr	24,590.00
Eyectores.		2 pasos y cond. var. vap. 7 Kg/cm ²	12,000.00
Neutralizador de Glioxal.	MX-101	A. Inox. 316, 1,800 lts.	18,474.00
Reactor.	R-101	A. Inox. 316, 4,137 lts.	34,937.00
Receptor de aguas madres.	RC-101	A. Inox. 316, 200 lts.	1,558.00
Secador a vacío de 2-MIZ crudo.	SV-101	A. Inox. 316, 200 Kg/hr	76,632.00
Secador a vacío de 2-MIZ cristalizado.	SV-102	A. Inox. 316, 200 Kg/hr	76,632.00
Tanque de vapor condensado.	TC-101	A. Inox. 316, 2,400 lts.	12,250.00
Tanque de 2-MIZ condensado.	TC-102	A. Inox. 316, 1,000 lts.	17,041.00
Tanque de almacenamiento de acetaldehído.	TP-101	A. al carbón 1½", 8,000 lts.	14,981.00
Tanque de almacenamiento de Glioxal.	TQ-101	A. Inox. 316, 23,300 lts.	51,390.00

TABLA 7.1 (CONTINUA)

EQUIPO	CLAVE	CAPACIDAD	COSTO M\$
Tanque de almacenamiento de amoníaco.	TQ-102	A. al carbón 3/8", 18,500 lts.	19,540.00
Tanque de almacenamiento de acetona.	TQ-103	A. Inox. 316, 2,100 lts.	9,766.00
Tanque de almacenamiento de Xileno.	TQ-104	A. Inox. 316, 5,500 lts.	18,978.00
Tanque de vacío para evaporación.	TV-101	A. Inox. 316, 9,364 lts.	29,250.00
Máquina selladora de sacos de polietileno.	SE-101	Capacidad hasta calibre 600	514.00
TOTAL			724,939.00

TABLA 7.2

INVERSION EN EQUIPOS AUXILIARES, (IA)

(COTIZACIONES REALIZADAS DURANTE EL MES DE JULIO DE 1988)

EQUIPO	COSTO M\$
<u>AREA DEL SISTEMA DE ACEITE TERMICO</u>	
Caldera de 1 m ³ de capacidad de a. al carbón.	24,500.00
Tanque vertical de a. al carbón, 3/16" de 1,000 lts., con serpentín de calentamiento.	1,500.00
Bomba de engranes de a. al carbón de 3 H.P., 40 G.P.M.	1,930.00
Bomba de engranes de a. al carbón de 3 H.P., 40 G.P.M.	1,930.00
<u>AREA DEL SISTEMA DE AMONIACO</u>	
Compresor de amoniaco con capacidad para 60 Tons. de refrigeración, motor 60 H.P., con 4 tanques auxiliares de diferentes capacidades.	43,729.00
Tanque enfriador de salmuera de a. al carbón, con capacidad de 40,000 lts., serpentines y recubrimientos de poliuretano.	24,437.00
Condensador de amoniaco de 4 pasos de a. al carbón, 23.2 m ² de superficie.	7,318.00
Bomba fierro colado de 5 H.P., 25 G.P.M.	2,250.00
<u>AREA DEL SISTEMA DE RECUPERACION DE SOLVENTES</u>	
Tanque destilador de solventes, a. inox. 304, de 4,000 lts., con serpentín de calentamiento.	34,052.00
Torre de destilación batch para separación de Acetona-Xileno, a. inox. 304, 18 in. de diámetro y 6 m. de altura, empacada.	24,673.00

TABLA 7.2 (CONTINUA)

EQUIPO	COSTO M\$
Empaque de a. inox. 304, silletas de 1 in. y distribuidores.	7,592.00
Rehervidor para solventes, a. inox. 304, 9.29 m ² de superficie.	16,548.00
Condensador para acetona, a. inox. 304, 9.29 m ² de superficie.	16,548.00
Bomba centrífuga, a. inox. 316, 5 H.P., 20 G.P.M., para Xileno.	5,106.00
Bomba centrífuga, a. inox. 316, 5 H.P., 20 G.P.M., para acetona.	5,106.00
<u>AREA DEL SISTEMA DE GENERACION DE VAPOR</u>	
Tanque vertical de a. al carbón 1/8", 20,000 lts. de capacidad para almacenar combustoleo.	9,000.00
Generador de vapor, con capacidad de evaporación de 1,000 kg/hr, presión máxima de trabajo de 14 Kg/cm ² , 27.4 m ² de superficie de calentamiento.	79,880.00
<u>AREA DEL SISTEMA GENERAL DE AGUA</u>	
Motobomba centrífuga de a. al carbón de 20 H.P., 90-120 G.P.M.	5,016.00
311,115.00	

Para la estimación de la Inversión Total en Equipos de Proceso Instalados, I_f , se utilizó el método de factores parciales de Rudd (2), en el cual el costo de la Inversión en un sistema completo puede extrapolarse del costo de los equipos principales del proceso.

Se ha visto que los costos de otros artículos necesarios para completar el proceso pueden relacionarse con el costo de Inversión de los Equipos principales Instalados y obtener la Inversión en Equipos de Proceso Total, de la siguiente manera :

$$I_f = I_E (1 + \sum f_i) (1 + \sum f_{ii})$$

f_i = Factor para la estimación del costo de tubería e instrumentación .

f_{ii} = Factor para la estimación de los gastos indirectos como Ingeniería y Construcción.

	f_i
Tubería	0.3
Instrumentación	0.13
	<hr/>
	$\sum f_i = 0.33$

	f_{ii}
Ingeniería y Construcción	0.2
Contingencias	0.1
	<hr/>
	$\sum f_{ii} = 0.3$

Por tanto :

$$I_f = 724,939.00 (1.33) (1.3) = 1'253,419.53 \text{ M\$}$$

$$I_A = 311,115.00 \text{ M\$}$$

$$I_F = \underline{1'564,534.53 \text{ M\$}}$$

2.2 ESTIMACIÓN DE LA INVERSIÓN EN OTROS RUBROS, (IO)

Para la Planta se piensa adquirir un área de $2,000 \text{ m}^2$, con un valor de $60.00 \text{ M\$/m}^2$, lo cual da un valor de $120,000 \text{ M\$}$ por concepto de terreno.

Para Oficinas Administrativas se calculó construir un área de 150 m^2 , y para Almacén y Talleres un área de 180 m^2 ; considerando $220.00 \text{ M\$/m}^2$ de construcción; se gastarán por este concepto $72,600.00 \text{ M\$}$.

Se construirá una nave de 180 m^2 para el área de Proceso, con un valor de $395.00 \text{ M\$/m}^2$ de construcción, y un total de $71,100.00 \text{ M\$}$.

Se estima un total de $22,000.00 \text{ M\$}$ para compra de mobiliario.

Para el área de Ventas se cuenta con un vehículo de $15,000.00 \text{ M\$}$.

Adicionalmente se deben de contemplar los gastos adicionales de Xileno, acetona y aceite térmico que se comprarán por una sola ocasión en la vida de la Planta y que equivalen en promedio a 11,165.00 M\$.

La suma de todos los conceptos nos da la Inversión en otros rubros, Io = 311,865.00 M\$.

2.3 ESTIMACIÓN DEL CAPITAL DE TRABAJO, (Iw)

Se define como la cantidad de dinero requerido para que la Planta pueda funcionar y se da por la relación :

$$I_w = E + CC + IMP + IPT + IPP - CP$$

Donde :

- E = Efectivo mínimo requerido, \$, costo de producción, gastos de ventas y de administración de 30 días, sin depreciación.
- CC = Cuentas por cobrar, \$, 30 días de ventas netas.
- IMP = Inventario de materia prima, \$, 30 días del precio de materia prima.
- IPT = Inventario de Producto Terminado, \$, 15 días del costo de producción.
- IPP = Inventario de Producto en Proceso, \$, que no se considera para nuestra Planta, dado que un lote no dura más de 32 horas en proceso.

CP = Cuentas por pagar, \$, 30 días del precio de materia prima.

Por lo tanto, para el arranque de la Planta :

Efectivo mínimo requerido

. Costo de Producción	=	86,857.79 (sin depreciación)
. Gastos de Ventas	=	3,455.00 (sin depreciación)
. Gastos de Administración	=	<u>5,236.00 (sin depreciación)</u>
T O T A L	=	95,548.79 M\$

Inventarios

. Materia Prima	=	64,975.00
. Producto Terminado	=	<u>48,683.89</u>
T O T A L	=	113,658.89 M\$

Cuentas por Cobrar = 0.00 M\$ porque al arranque no se tendrán ventas sino hasta el final del primer mes.

Cuentas por Pagar (Proveedores) = 64,975.00 M\$

CAPITAL DE TRABAJO, Iw = 144,232.68 M\$

2.4 CÁLCULO DE LA INVERSIÓN TOTAL, (I)

De acuerdo a los puntos anteriores :

Inversión Fija, I_F = 1'564,534.53 M\$

Inversión en otros rubros, I_o = 311,865.00 M\$

Inversión en Planta o Activo Fijo, I_p = 1'876,399.53 M\$

Capital de Trabajo, I_w = 144,232.68 M\$

INVERSIÓN TOTAL, I = 2'020,632.21 M\$

3.- DETERMINACION DE COSTOS Y EVALUACION DEL PROYECTO

3.1 DETERMINACIÓN DE LAS VENTAS TOTALES

Para realizar la evaluación del Proyecto, debemos asentar que se pretende arrancar La Planta con una producción de 100 Ton/año de 2-Metilimidazol en 1989, la cual se incrementará hasta lograr la capacidad deseada de 120 Ton/año al cabo de 5 años, cuando ya se trabajará a toda su capacidad.

El precio de venta del 2-MIZ se fija en \$25,000/kg , de acuerdo al análisis de mercado para darle competitividad nacional e internacional al producto.

Para poder evaluar el Proyecto futuro, se requiere del costo de producción de todos los demás gastos que originan la aplicación del Proyecto para que con un volumen de ventas dado y una utilidad neta resultante, se obtenga el estado de pérdidas y ganancias por año a considerar en el proceso.

Se hará el cálculo de cada uno de estos factores.

3.2 DETERMINACIÓN DEL COSTO DE PRODUCCIÓN

3.2.1 COSTO DE MATERIA PRIMA

La TABLA 7.3 nos muestra la matriz de las materias primas utilizadas para la producción de 1 Kg de 2-Metilimidazol, los precios nacionales, de importación, y el costo óptimo de materia prima obtenido a partir de los precios más bajos disponibles.

Este costo equivale a \$ 7,797.00/Kg de 2-MIZ producido.

3.2.2 COSTO DE SERVICIOS

El costo de los servicios que se requiere para este Proyecto en México (1988), es :

Agua de Proceso, $\$/m^3$	=	94.00
Agua de Enfriamiento, $\$/m^3$	=	94.00
Combustóleo ligero, $\$/lt.$	=	112.49
Energía eléctrica trifásica, $\$/Kw-hr$	=	52.30

COSTO DE MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCION DEL 2-METILIMIDAZOL

TABLA 7.3

MATERIAS PRIMAS PROCESO : 2-MIZ	CONSUMO TECNOLOGIA	CONSUMO ESTEQUIOMETRICO	PRECIO NACIONAL	PRECIO IMPORTACION FOR. MEX. D.F.	PRECIO INTERNACIONAL	PRECIO OPTIMO	COSTO NACIONAL	COSTO IMPORTACION	COSTO INTERNACIONAL	COSTO OPTIMO	COSTO OPTIMO ESTE- QUIOM.	PRECIO NACIONAL	PRECIO INTERNACIONAL
INTEGRACION : CLIXAL	KG	KG	\$/KG	\$/KG	\$/KG	\$/KG	\$/KG	\$/KG	\$/KG	\$/KG	\$/KG	\$/KG	\$/KG
Glicolal 40%	2.232	1.767	-	2,453 ^a	2,030 ^f	2,453	5,475	5,475	4,531	5,475	4,334		
Acetaldehído 9%	0.958	0.547	671 ^b	2,082 ^c	1,870 ^c	671	643	1,945	1,751	643	364		
Hidrox. de Amonio 26%	2,521	1,596	364 ^d	787 ^e	525 ^e	364	923	1,984	1,374	923	584		
Carbonato de Sodio 26%	0.112	-	470 ^b	535 ^e	297 ^e	470	53	60	13	53	-		
Ac. Fosfórico 9%	0.058	-	1,964 ^f	1,650 ^f	1,323 ^f	1,650	314	96	27	96	-		
Acetona	0.261	-	1,913 ^g	1,450 ^f	1,163 ^f	1,450	499	378	304	378	-		
Xileno	0.561	-	408 ^h	902 ^e	708 ^e	408	229	509	410	229	-		
							7,476	10,497	8,470	7,797	5,287	13,172	10,474

a Hoechst U.S.A. (5% Arance) + 3% Gastos Aduanales + Fletes)
 b PEMEX
 c O.P.D. Chem. Mark Rep (Exento arance) + 3% Gastos Aduanales + Fletes)
 d QUENIA
 e O.P.D. (10% Arance) + 3% Gastos Aduanales + Fletes)
 f Hoechst U.S.A. FOB Laredo, Tx.
 g O.P.D.
 h Sosa Texoco
 i Amonal
 j Celanese
 k Hoechst U.S.A. FOB Cyanamid (10% Arance) + 15% Flete)

REACCION :

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} + \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{CH} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{H} - \text{C} - \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} + 3\text{H}_2\text{O}$$

CLIXALAL ALDEHIDO AMONIAO 2-MIZ

CONTRIBUCION MARGINAL BASE PRECIO INTERNACIONAL = $\frac{30676-7,797}{30474} = 74,41\%$

CONTRIBUCION MARGINAL BASE PRECIO NACIONAL = $\frac{31122-7,797}{33172} = 70,50\%$

PARIDAD : 2,281 \$/USD JULIO 78

A continuación se presentan listados de los consumos de los diferentes servicios, haciendo referencia a la nomenclatura de la FIGURA 5.2 y a la numeración de las corrientes de la TABLA 5.3 del Capítulo V .

Entra agua de proceso en las corrientes (4) y (8), que suman un total de 2.61 Kg agua/Kg 2-MIZ producido y por tanto el egreso por este concepto es \$ 0.25/Kg 2-MIZ .

Para el agua de enfriamiento :

<u>EQUIPO DE PROCESO</u>	<u>Kg AGUA/Kg 2-MIZ</u>
Condensador/enfriador de vapor CC-101	155.67
Escamador ES-101	1.26
Cristalizador C-101	44.25
Generador de Vapor	<u>8.97</u>
T O T A L	210.15

Por tanto, el gasto por este concepto será : \$ 19.75/Kg 2-MIZ .

Para el consumo de Combustóleo ligero :

<u>EQUIPO DE PROCESO</u>	<u>lt COMBUSTOLEO/Kg 2-MIZ</u>
Generador de Vapor de 130 HPcald.	1.23
Caldera para calentamiento de aceite	<u>0.08</u>
T O T A L	1.31

Por lo que el gasto por este concepto serd : \$ 147.88/Kg 2-MIZ .

Para el consumo de energía eléctrica :

<u>E Q U I P O</u>	<u>HP-hr/Kg 2-MIZ</u>
Agitadores	0.46
Bombas de Proceso	0.35
Bombas de Servicios	1.56
Compresor de Amoniaco	0.76
	<hr/>
	3.13 = 2.33 Kw-hr/Kg 2-MIZ

por lo que se gastan \$ 121.86/Kg 2-MIZ por este concepto.

De esta manera, el Costo Global de los servicios serd de :
\$ 289.74/Kg 2-MIZ .

3.2.3 COSTO DE MANO DE OBRA

A continuación se presenta una Tabla con los requerimientos de personal que se tendrán, el sueldo por mes y el sueldo anual de cada uno de ellos, para obtener el costo total por mano de obra.

<u>P E R S O N A L</u>	<u>NÚMERO DE EMPLEADOS</u>	<u>SUELDO MENSUAL M\$/MES</u>	<u>SUELDO ANUAL M\$/AÑO</u>
Ayudante General	4	240.0	2,880.0
Ayudante de Almacén	1	240.0	2,880.0
Vigilancia	3	240.0	2,880.0
Ayudante de Mantenimiento	1	251.8	3,021.8
Operador B	4	263.6	3,163.3
Mecánico 2a.	1	296.5	3,558.2
Operador A	4	319.3	3,831.5
Mecánico 1a.	1	358.3	4,299.5
Fogonero	4	379.8	4,557.2
Secretaria	1	456.0	5,472.0
Técnico en Control de Calidad	1	630.0	7,560.0
Supervisor de Calidad	1	891.0	10,692.0
Supervisor de Turno de Producción	3	1,023.0	12,276.0
Jefe de Almacén	1	1,060.0	12,720.0
Jefe de Mantenimiento	1	1,358.0	16,296.0
Superintendente de Producción	1	2,207.0	26,484.0
Gerente de Planta	1	3,120.0	37,440.0

T O T A L 33

Por tanto, en Mano de Obra se gastarán : 233,619.50 M\$/año

3.2.4 DEPRECIACIÓN

Los Equipos de Proceso y Servicios Auxiliares se deprecian a 11 años (3), por tratarse de una Planta Química.

La construcción de Las Oficinas, Taller, Almacén y Nave se deprecian a 20 años.

El mobiliario se deprecia a 5 años.

En base a La Inversión Fija :

Equipo de Proceso	=	964,168.87 M\$	(Incluye Tubería e Instrumentación).
Equipo Auxiliar	=	311,115.00 M\$	
T O T A L		<u>1'275,283.87 M\$</u>	

Construcción	=	143,700.00 M\$
Mobiliario	=	15,000.00 M\$

$$\begin{aligned} \text{Depreciación} &= \frac{1'275,283.87}{11 \text{ años}} + \frac{143,700.00}{20 \text{ años}} + \frac{15,000.00}{5 \text{ años}} \\ &= 126,119.90 \frac{\text{M \$}}{\text{año}} = 10,509.99 \frac{\text{M \$}}{\text{mes}} \end{aligned}$$

3.2.5 COSTO TOTAL DE PRODUCCIÓN

Para el primer año de producción (100 Tons.), se tiene :

COSTO TOTAL DE PRODUCCION :

	<u>PRIMER MES</u>	<u>PRIMER AÑO</u>
Costo de Materia Prima	64,975.00	778,700.00
Costo de Servicios Auxiliares	2,414.50	28,974.00
Costo de Mano de Obra	19,468.29	233,619.50
Depreciación	<u>10,509.99</u>	<u>126,119.90</u>
T O T A L :	97,367.78 M\$	1'168,413.40 M\$

3.3 DETERMINACIÓN DE LOS GASTOS DE VENTAS

En el Departamento de Ventas se tendrá a un Vendedor, una Secretaria y un Jefe de Ventas.

<u>P E R S O N A L</u>	<u>SUELDO MENSUAL</u> <u>M\$/MES</u>	<u>SUELDO ANUAL</u> <u>M\$/AÑO</u>
Vendedor	1,103.0	13,236.0
Secretaria	581.0	6,972.0
Jefe de Ventas	<u>1,646.0</u>	<u>19,752.0</u>
T O T A L	3,330.0	39,960.0

Para gastos de representación se cuenta con : 1,500.00 M\$/año .

Se tiene mobiliario por 5,000.00 M\$ y se cuenta con un automóvil de 15,000.00 M\$, que se deprecian a 5 años, de manera que :

$$\text{Depreciación} = \frac{20,000.00}{5 \text{ años}} = 4,000.00 \frac{\text{M \$}}{\text{año}} = 333.33 \frac{\text{M \$}}{\text{mes}}$$

GASTO TOTAL DE VENTAS :

	<u>POR MES</u>	<u>POR AÑO</u>
Sueldos de Ventas	3,330.00	39,960.00
Gastos de Representación	125.00	1,500.00
Depreciación	<u>333.33</u>	<u>4,000.00</u>
T O T A L :	3,788.33 M\$	45,460.00 M\$

3.5 CÁLULO DE ESTADOS FINANCIEROS PRO-FORMA

Los Estados Financieros PRO-FORMA proyectados para 5 años, se muestran de la siguiente manera :

TABLA 7.4	Análisis del Costo de Ventas
TABLA 7.5	Estado de Resultados PRO-FORMA
TABLA 7.6	Flujo de Efectivo
TABLA 7.7	Balance General PRO-FORMA
TABLA 7.8	Estado de Cambios en la Situación Financiera

Bases :

Proyección a miles de pesos constantes al 31 de diciembre de 1988 .

Política de Inventarios :

Materia Prima .- 30 días de existencia para producción.

Producto Terminado .- 15 días de existencia para ventas.

Política para Capital de Operación :

100% Costo de Producción sin Depreciación

100% Gastos de Administración sin Depreciación

100% Gastos de Ventas sin Depreciación

Política para Pago de Impuestos :

1989 .- Base tradicional (42%) al 40% + Base nueva (35%) al 60%

1990 .- Base tradicional (42%) al 20% + Base nueva (35%) al 80%

1991 a 1993 .- Base nueva (35%) al 100%

Resultados :

En base al Flujo Neto de Efectivo obtenido en la TABLA 7.8 y mediante el empleo de una calculadora Hewlett-Packard 19B, se obtuvo una Tasa Interna de Retorno TIR = 39.3%

Cálculo del Periodo de Recuperación del Capital :

En base al Flujo Neto de Efectivo :

Inversión Total : 2'020,633 M\$

1'198,523 M\$ + 521,010 M\$ + 301,100 M\$ ~~→~~ 2.3 años
1'003,319 M\$

Periodo de Recuperación del Capital = 2 años, 4 meses

ESTADOS FINANCIEROS PRO-FORMA
COSTO DE VENTAS
MILES DE PESOS CONSTANTES A DICIEMBRE DE 1988

TABLA 7.4

	1989	1990	1991	1992	1993
Inv. Inicial M.P.	64,975	68,224	71,473	74,721	77,970
(+) Compras M.P.	782,949	821,934	860,919	899,904	935,640
MP Disponible	847,924	890,158	932,391	974,625	1'013,610
(-) Inv. Final M.P.	68,224	71,473	74,721	77,970	77,970
MP Consumida	779,700	818,685	857,670	896,655	935,640
(+) Mano de Obra	233,620	233,620	233,620	233,620	233,620
Cto. Primo	1'013,320	1'052,305	1'091,290	1'130,275	1'169,260
(+) Serv. Auxiliares	28,974	30,423	31,871	33,320	34,769
(+) Depreciación Prod.	126,120	126,120	126,120	126,120	126,120
Cto. Producción	1'168,414	1'208,843	1'249,281	1'289,715	1'330,149
(+) Inv. Inicial P.T.	48,684	48,684	50,369	52,053	53,738
P.T. Disponible	1'217,098	1'257,532	1'299,650	1'341,768	1'383,887
(-) Inv. Final P.T.	48,684	50,369	52,053	53,738	55,423
Cto. Ventas	1'168,414	1'207,163	1'247,597	1'288,030	1'328,464

ESTADOS FINANCIEROS PRO-FORMA
ESTADO DE RESULTADOS
MILES DE PESOS CONSTANTES A DICIEMBRE DE 1988

TABLA 7.5

	1989	1990	1991	1992	1993
Vtas. Volúmen	100	105	110	115	120
Vtas. Tot.	2'500,000	2'625,000	2'750,000	2'875,000	3'000,000
(-) Cto. Ventas	1'168,414	1'207,163	1'247,597	1'288,030	1'328,464
Utilidad Bruta	1'331,586	1'417,837	1'502,403	1'586,970	1'671,536
(-) Gtos. Admón.	63,232	63,232	63,232	63,232	63,232
(-) Gtos. Vtas.	45,460	45,460	45,460	45,460	45,460
Res. Operación	1'222,894	1'309,145	1'393,711	1'478,278	1'562,844
(+) Prod. Financieros	53,447	119,583	178,211	259,192	347,684
(-) Gtos. Financieros	0	0	0	0	0
Res. Antes ISR y PTU	1'276,341	1'428,728	1'571,923	1'737,469	1'910,528
(-) ISR	482,457	520,057	550,173	608,114	668,685
(-) PTU	127,634	142,873	157,192	173,747	191,053
UTILIDAD NETA	666,250	765,798	864,557	955,608	1'050,790
(-) Rva. Legal	33,313	38,290	43,228	47,780	52,540
Res. Por Aplicar	632,938	727,508	821,330	907,828	998,251

ESTADOS FINANCIEROS PRO-FORMA

FLUJO DE EFECTIVO

MILES DE PESOS CONSTANTES A DICIEMBRE DE 1988

TABLA 7.6

	1989	1990	1991	1992	1993
Saldo Inicial	95,549	1'294,077	1'815,087	2'818,406	3'920,575
(+) Cobro por Ventas	2'291,667	2'614,583	2'739,583	2'864,583	2'989,583
(+) Productos Financieros	53,447	119,583	178,211	259,192	347,684
Disponible	2'440,663	4'028,243	4'732,882	5'942,180	7'257,842
(-) Pago a Proveedores	779,700	818,685	857,670	896,655	935,640
(-) Sueldos y Salarios	233,620	233,620	233,620	233,620	233,620
(-) Costo de Servicios	28,974	30,423	31,871	33,320	34,769
(-) Pasivo Bancario	0	0	0	0	0
(-) Gtos. Admón. sin De preciación	62,832	62,832	62,832	62,832	62,832
(-) Gtos. Vtas. sin De- preciación	41,460	41,460	41,460	41,460	41,460
(-) ISR	0	898,503	544,150	596,526	656,571
(-) PTU	0	127,634	142,873	157,192	173,747
Pagos Totales	1'146,586	2'213,156	1'914,476	2'021,605	2'138,638
Saldo Final	1'294,077	1'815,087	2'818,406	3'920,575	5'119,204
(+) Aportación Capital	0	0	0	0	0
(+) Pasivo Bancario	0	0	0	0	0
Remanente	<u>1'294,077</u>	<u>1'815,087</u>	<u>2'818,406</u>	<u>3'920,575</u>	<u>5'119,204</u>

ESTADOS FINANCIEROS PRO-FORMA

BALANCE GENERAL

MILES DE PESOS CONSTANTES A DICIEMBRE DE 1988

TABLA 7.7

	INICIAL	1989	1990	1991	1992	1993
Caja y Bancos	95,549	1'294,077	1'815,087	2'818,406	3'920,575	5'119,214
(+) Cuentas por cobrar	0	208,333	218,750	229,167	239,583	250,000
(+) Inv. Producto terminado	48,684	48,684	50,369	52,053	53,738	55,423
(+) Inv. Materia Prima	64,975	68,224	71,473	74,721	77,970	77,970
Total Circulante	209,208	1'619,318	2'155,678	3'174,347	4'291,867	5'502,597
Activo Fijo	1'876,400	1'876,400	1'876,400	1'876,400	1'876,400	1'876,400
(-) Depreciación acumulada	0	(130,520)	(261,040)	(391,560)	(522,080)	(652,600)
Total Activo Fijo	1'876,400	1'745,880	1'615,360	1'484,840	1'354,320	1'223,800
Total Activo	<u>2'085,608</u>	<u>3'365,198</u>	<u>3'771,038</u>	<u>4'659,187</u>	<u>5'646,187</u>	<u>6'726,397</u>
Proveedores	64,975	68,224	71,473	74,721	77,970	77,970
(+) ISR y PTU	0	610,091	246,884	267,227	295,370	324,790
Pasivo C.P.	64,975	678,315	318,357	341,948	373,340	402,760
Capital Social	2'020,633	2'020,633	2'020,633	2'020,633	2'020,633	2'020,633
(+) Rva. Legal	0	0	33,313	71,602	114,830	162,611
(+) Res. Ejercicio anterior	0	0	632,938	1'360,446	2'181,776	3'089,613
(+) Res. Ejercicio actual	0	666,250	765,798	864,557	955,608	1'050,790
Tot. Cap. Cont.	2'020,633	2'686,883	3'452,681	4'317,239	5'272,847	6'323,637
Tot. Pas. y Capital	<u>2'085,608</u>	<u>3'365,198</u>	<u>3'771,038</u>	<u>4'659,187</u>	<u>5'646,187</u>	<u>6'726,397</u>

ESTADOS FINANCIEROS PRO-FORMA
ESTADO DE CAMBIOS EN LA SITUACION FINANCIERA
MILES DE PESOS CONSTANTES A DICIEMBRE DE 1988

TABLA 7.8

	INICIAL	1989	1990	1991	1992	1993
Utilidad Neta	0	666,250	765,798	864,557	955,608	1'050,790
(+) Depreciación	0	130,520	130,520	130,520	130,520	130,520
(-) Inversiones	2'020,633	0	0	0	0	0
(-) Variación en el Capital de Trabajo	0	(401,758)	375,308	(8,241)	(16,042)	(17,319)
Flujo Neto	<u>(2'020,633)</u>	<u>1'198,528</u>	<u>521,010</u>	<u>1'003,319</u>	<u>1'102,170</u>	<u>1'198,629</u>

4. CONCLUSIONES

La Tasa Interna de Retorno obtenida del 39.3%, justifica el valor total de la Inversión de : 2'020,633.00 M\$.

Esta Tasa es elevada en comparación con el valor promedio que piden las Inversiones para un Proyecto a valor constante, que se encuentra entre el 20 y 40% .

La evaluación a 5 años permite asegurar la rentabilidad del Proyecto con la recuperación del capital en 2 años, 4 meses, que supera con buen margen a las Inversiones en Instituciones Bancarias.

El riesgo de la inversión de este Proyecto se encuentra contenido dentro del valor de la Inversión Total al elevar el costo de los factores que incluye.

El precio del 2-MIZ se estableció en : 25,000.00 \$/Kg para disminuir el costo de producción del siguiente derivado, el 4,5-Nitro-2-Metilmidazol (NMIZ), logrando de esta manera una contribución marginal más rentable para este producto.

El Proyecto de producción del 2-MIZ rechaza la postura de que es más caro elaborar el producto y sus derivados en México que importarlos, por el simple hecho de que el Glioxal es de importación; y viene a confirmar la posibilidad del desarrollo de Proyectos rentables bajo las condiciones económicas que actualmente vive el país.

BIBLIOGRAFIA CAPITULO VII

- 1 Rugarca, A. Apuntes del Curso de Ingeniería de Procesos, Universidad Iberoamericana, 1981 .
- 2 Rudd, D. and Watson, C. Strategy of Process Engineering, Wiley, N.Y., 1968 .
- 3 Pareja, E., Apuntes del Curso de Economía Industrial, Universidad Iberoamericana, 1981 .
- 4 Gitman, L.J., Fundamentos de Administración Financiera, ed. Harla, México, D.F., 1986 .

CONCLUSIONES GENERALES

RESPECTO AL PRIMER OBJETIVO PLANTEADO EN ESTA TESIS:

1. Se realizó la síntesis del 2-Metilimidazol optimizando las cantidades, orden y velocidad de adición de los reactivos. Ha sido probada la reproducibilidad de la reacción usando Glixal comercial, mientras que la integración hacia la producción del Glixal ha quedado descartada. El rendimiento promedio de la reacción de 2-MIZ es de $87.7\% \pm 3.5\%$ con aproximadamente 4.5% de Imidazol como principal impureza.
2. Se determinó la ruta de purificación del 2-Metilimidazol que consiste en - las etapas de evaporación y destilación a vacío, un secado previo, una etapa de cristalización con solventes orgánicos y un secado final del producto. Se reportó un rendimiento global del 76% en el proceso con una pureza del 99% que supera al rendimiento del 58.5% y pureza del 98% de la tecnología FIS (Fábrica Italiana Sintética).
3. En base al análisis de mercado, se diseñó una planta para elaborar un total de 120 tons./año de 2-Metilimidazol. Su operación es en forma batch, con Lotes de 32 horas de duración, para obtener una producción diaria de - 392.16 Kg. de 2-MIZ.
4. Se calculó el balance de materiales y energéticos, así como el dimensionamiento de los equipos principales del proceso para determinar el monto de la inversión.

5. Se analizó la participación del 2-Metilimidazol como producto intermedio en la fabricación del Metronidazol, mediante una revisión de la cadena de síntesis de los nitroimidazoles y la descripción de los procesos de elaboración del 2-Metil-4(65)-Nitroimidazol y del Metronidazol.

RESPECTO AL SEGUNDO OBJETIVO PLANTEADO EN ESTA TESIS:

1. Las alternativas del costo de producción demuestran una alta rentabilidad en el proceso de fabricación del 2-Metilimidazol y una mejora notable en los costos de producción del 2-Metil-4(65)-Nitroimidazol y de sus derivados si se busca la integración vertical de los productos.
2. Por el consumo que han tenido los imidazoles, se considera que su mercado es de tamaño medio, con áreas de aplicación de gran potencial por desarrollar. Se estima un crecimiento moderado pero continuo de la demanda de estos productos.
3. El valor total de la inversión se estima en 2'020,633.00 M\$. Con base a la evaluación a 5 años del proyecto se obtuvo una Tasa Interna de Retorno del 39.3%, con una recuperación del capital en 2 años - 4 meses, que justifica el valor total de la inversión. La rentabilidad obtenida es elevada en comparación con el valor promedio que requieren las inversiones para un proyecto a valor constante.