

115
203

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**MODIFICACION AL METODO DE KOLBE-SCHMITT
PARA SINTESIS DEL ACIDO p-HIDROXIBENZOICO**

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
OSCAR AUGUSTO PERALTA ROSALES

MEXICO, D. F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE GENERAL

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1. ASPECTOS RELEVANTES SOBRE LA SINTESIS DE ACIDO P-HIDROXIBENZOICO	
1.1 Antecedentes	3
1.2 Métodos que involucran el uso de solventes	5
1.3 Procesos industriales hoy en día	6
1.4 Factores de influencia en la reacción de Kolbe-Schmitt	7
1.4.1 Efecto del agua	7
1.4.2 Efecto de la presión y la temperatura	8
1.4.3 Efecto del metal alcalino	10
1.4.4 Efecto de solventes	11
1.5 Esquemas de reacción propuestos	13
CAPITULO 2. EXPERIMENTACION	
2.1 Descripción del equipo	19
2.2 Parámetros de experimentación	20
2.3 Procedimiento experimental	21
2.3.1 Montaje del equipo	
2.3.2 Secuencia de operación para el método de Kolbe-Schmitt	22

2.3.3	Secuencia de operación para el método modificado de Kolbe-Schmitt	22
2.4	Manejo de los resultados	25
CAPITULO 3. ANALISIS DE RESULTADOS		
3.1	Influencia del agua en la conversión de la reacción	31
3.2	Efecto de la presión del anhídrido carbónico en la carboxilación	33
3.3	Efecto de la presión y temperatura en el rendimiento de la reacción	34
3.4	Efecto de la presión y temperatura en la selectividad de la reacción	39
3.5	Esquemas de reacción (interpretación de los resultados)	44
CAPITULO 4. EVALUACION ECONOMICA DEL PROCESO		
CAPITULO 5. CONCLUSIONES		
APENDICE 1.	Tablas de resultados	53
APENDICE 2.	Resultados anexos	57
APENDICE 3.	Propiedades de los reactivos y productos	53
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS		57

INTRODUCCIÓN

El ácido p-hidroxibenzoico (PHB) es empleado en la preparación de copolímeros, así como en la formulación de adhesivos epóxicos; sin embargo, su principal empleo es como intermediario en la preparación de ésteres, en particular los de bajo peso molecular, preparados a partir de alcohol metílico, etílico, propílico y butílico, conocidos comercialmente como parabenos. Estos tienen gran aplicación en la industria farmacéutica, alimenticia y de cosméticos, debido a que son efectivos agentes bactericidas y fungicidas para una gran variedad de microorganismos.

Los ésteres del ácido p-hidroxibenzoico de alto peso molecular, por ejemplo el p-hidroxibenzoato de bencilo, tienen aplicación en la fabricación de papel térmicamente sensible.

Existen muchos métodos de síntesis del ácido p-hidroxibenzoico pero uno de ellos es el más empleado industrialmente, por su relativa sencillez de operación comparado con los demás y porque emplea la materia prima más barata. Se seleccionó por esto la reacción de Kolbe-Schmitt como base para sintetizar al ácido p-hidroxibenzoico. En términos generales, el método consiste en hacer reaccionar fenolato de potasio en presencia de anhídrido carbónico a una temperatura entre 220 y 250°C, y a una presión entre 5 y 40 atmósferas, durante 8 horas o más.

Este trabajo propone una serie de modificaciones al método de Kolbe-Schmitt, las cuales han dado como resultado la preparación de ácido p-hidroxibenzoico en condiciones de proceso menos severas, entre 1.7 y 3.0 atmósferas, y a temperaturas entre 220 y 240°C.

Se muestra además el efecto que tienen diferentes variables de proceso: temperaturas, presión, concentración de agua y tiempo de reacción, sobre la conversión y selectividad de la reacción para obtener el ácido p-hidroxibenzoico.

Como resultado de este estudio se encontraron las condiciones óptimas de proceso, las cuales son menos severas a las empleadas en los procedimientos comerciales de fabricación de este producto.

Los resultados obtenidos se limitan solamente a pruebas en el laboratorio, pero no disminuyen la veracidad de éstos para una aplicación a una escala mayor, por ejemplo, a una planta piloto, o a escala industrial. Esto muestra tan sólo lo extenso del tema y lo poco que se abarcó del mismo, pero sugiere que se siga investigando más a fondo este tópico tan extenso.

1. ASPECTOS RELEVANTES SOBRE LA SÍNTESIS DE PHB

La reacción de Kolbe-Schmitt ha sido el procedimiento más común para sintetizar hidroxí-ácidos aromáticos, por lo menos en los últimos noventa años. En general, ocurre una sustitución en la posición orto- al grupo hidroxí-fenólico, pero hay casos conocidos en que la sustitución sucede en la posición para-. El propósito de este trabajo es brindar una idea de cómo se puede orientar la reacción a la sustitución en la posición para- del grupo hidroxí-fenólico, haciendo un énfasis especial en las características de la reacción y los factores que la influyen.

En el apéndice 1 se presentan en forma resumida, algunos fenoles carboxilados, junto con condiciones experimentales y rendimientos de hidroxíácidos.⁽¹⁾

1.1 Antecedentes

En 1880, Kolbe tuvo éxito al sintetizar ácido salicílico por el calentamiento directo de fenol y sodio en presencia de anhídrido carbónico, a presión atmosférica. El salicilato de sodio formado por esta reacción era disuelto en agua, y el ácido salicílico se precipitaba por acidificación de la solución. Kolbe quiso demostrar que el ácido salicílico producido era monobásico, porque su descomposición producía fenol y anhídrido carbónico.

El éxito de la síntesis en 1880, fué el climax de varios intentos fallidos de preparar ácido salicílico. Empleando el mismo procedimiento, Kolbe procedió a sintetizar ácido p-cresotínico y ácido o-timónico partiendo de p-cresol y o-timol respectivamente.^(1,2)

Algunos años después, Kolbe tuvo la necesidad de preparar una gran cantidad de ácido salicílico. Pero como siempre, al intentar reproducir la síntesis original, encontró que el rendimiento del ácido salicílico variaba grandemente bajo condiciones de reacción muy similares. Durante el análisis de experimentos para corregir la variación en el rendimiento, Kolbe observó que no sólo salicilato de sodio y fenol se producían en la reacción, sino también fenolato de sodio y carbonato de sodio eran generados por la misma.

Una característica peculiar, era que la mitad de la cantidad inicial de fenol se volatilizaba de la mezcla de reacción, a pesar de las condiciones absolutamente anhidras. Kolbe dedujo entonces, que si comenzaba con un fenato de sodio previamente preparado podía obtener ácido salicílico con un buen rendimiento. Con estas observaciones en la mente de Kolbe, recomendó un procedimiento nuevo para la preparación del ácido salicílico. El fenolato de sodio era preparado por evaporación a sequedad de una solución acuosa, que contenía cantidades equimolares de fenol e hidróxido de sodio. El fenolato sólido (el cual es extremadamente higroscópico) era pulverizado y protegido del aire hasta su empleo. El fenolato de sodio anhidro era calentado en una retorta de hierro a 180° C, y el anhídrido carbónico se pasaba lentamente sobre la sal caliente. La introducción del anhídrido carbónico generaba una gran cantidad de fenol a destilar. La temperatura finalmente se elevaba a $220-250^{\circ}$ C, y la reacción se consideraba completa cuando ya no destilaba más fenol. Con este procedimiento, el rendimiento del ácido salicílico nunca excedió de 50 %, porque la mitad de fenol inicial se perdía en la destilación.⁽²⁾

Una modificación importante del método de Kolbe, en la cual la carboxilación era conducida bajo presión y los resultados en el rendimiento del producto eran superiores, fué descrita por Schmitt en 1884, que posteriormente publicó las patentes de preparación del ácido salicílico, ácidos homólogos y ácidos hidronaftónicos.⁽⁴⁾

Estos procedimientos fueron subsecuentemente elaborados. En ese entonces, el fenolato de sodio se colocaba dentro de un recipiente cerrado, y era calentado después a $120-130^{\circ}$ C por muchas horas, bajo una presión de 80 a 95 ATM. Bajo estas condiciones, el fenol no se perdía y casi un rendimiento cuantitativo de ácido salicílico era obtenido. Esta modificación dió a conocer la reacción de Kolbe-Schmitt, permaneciendo como método estándar para la preparación

de una gran variedad de hidroxí-ácidos aromáticos.

Una posterior y por mucho la más simple modificación de la reacción de Kolbe-Schmitt, se introdujo en 1893 por Marasse. En este procedimiento, una mezcla de fenol y carbonato de potasio anhidro es carboxilada bajo presión y a temperatura elevada, para dar la sal potásica del hidroxilácido aromático. Pese a esto, el proceso industrial puede ser caro, ya que solamente se puede realizar con carbonatos de potasio, rubidio o cesio; los baratos como el de sodio, magnesio y calcio resultan inertes a la reacción. Para hacer el proceso económicamente rentable, Marasse posteriormente propuso que únicamente se emplearan una parte de carbonato de potasio y dos partes de fenol.

1.2 Métodos que involucran el uso de solventes

Algunos métodos de síntesis involucran solventes para efectuar la reacción, como por ejemplo agua; el agua puede inhibir la reacción de carboxilación de fenoles monohidráulicos, los más reactivos, como di- y tri- hidrofenoles (especialmente cuando el radical -OH está en posición meta- uno del otro) pueden ser carboxilados en soluciones alcalinas.⁽⁴⁾ Con fenoles como el resorcinol, pirogalol, y floroglucinol la monocarboxilación tiene buenos resultados, por calentamiento de soluciones bastante concentradas de bicarbonatos alcalis en un recipiente abierto, por donde se pasa el anhídrido carbónico a presión atmosférica.

Se han empleado también solventes orgánicos para la carboxilación; por ejemplo el tolueno, como medio de suspensión en la carboxilación de sales metálicas de floroglucinol y de naftoles, con muy buenos resultados.

Brunner, en 1901 empleó glicerol como solvente para carboxilaciones a presión atmosférica. El fenol, en una solución de glicerol es calentado con el bicarbonato alcalino bajo una corriente de anhídrido carbónico a 130-210° C. Generalmente este método no da resultados satisfactorios como las reacciones de Kolbe-Schmitt y

Marasse, pero se puede emplear donde no se dispone de equipo a presión. (15)

La carboxilación de arilóxidos metálicos en dioxano, piridina, y cetonas se ha probado con buenos rendimientos. El método general es disolver el fenol en el solvente, agregar la cantidad de hidróxido alcalino y después tener la solución a reflujo, destilando el agua formada azeotrópicamente. La carboxilación puede efectuarse a presión atmosférica, pero considerando el alto costo de los solventes orgánicos y su difícil recuperación, éste método no se ha adoptado por la industria.

Aunque se demostró en 1923 que el 2-naftóxido de sodio o potasio se podía carboxilar satisfactoriamente en un exceso de 2-naftol, la aplicación general de este método, solamente fué reconocida después por Wacker. (16) El procedimiento es disolver una proporción molecular del álcali cáustico en seis proporciones moleculares de fenol, y destilar el exceso de agua a 140° C, adicionando algo de xileno si es necesario. El anhídrido carbónico se pasa entonces por la solución a 1 ATM por varias horas, y el producto es aislado después de manera usual. Productos orto- o para-carboxilados muy puros se pueden obtener por este método.

Existen otros métodos para sintetizar al ácido p-hidroxibenzoico, por ejemplo el método Reimer-Tiemann, que procede con la carboxilación del fenol por tetracloruro de carbono en condiciones alcalinas y empleando cobre como catalizador; aunque tal método desde el punto de vista industrial y económico no ha sido propuesto, ya que todavía no se tienen resultados experimentales satisfactorios.

1.3 Procesos industriales hoy en día

El método general para sintetizar el ácido para-hidroxibenzoico (PHB), o ácido salicílico (SAL) por la carboxilación del fenolato de potasio o sodio respectivamente, bajo presión de anhídrido carbónico (CO₂), es esencialmente el mismo en la mayor parte de países que lo producen, como Alemania, Japón, Inglaterra y Estados Unidos. (17) El

proceso de Wacker se emplea en Francia. ^(1,3,7)

Brevemente, el proceso consiste en disolver el fenol en una solución caliente de hidróxido de potasio. Esta solución es transferida a un reactor, que consiste de una autoclave equipada con agitador de listón, para evitar que se pegue el producto a la pared del reactor, y es evaporada a sequedad calentando a 130° C bajo una reducción gradual de la presión. El calentamiento se mantiene hasta que el fenolato de potasio esté completamente anhidro, y pulverizado. El anhídrido carbónico es entonces cargado en el reactor a una presión de 20 ATM, la temperatura se incrementa a alrededor de 180-220°C por varias horas.

El producto de la carboxilación es enfriado y disuelto en agua, filtrándolo en carbón activo. El parahidroxiato es entonces purificado por cristalización como hexahidrato, a temperaturas más bajas de 20°C. El ácido para-hidroxibenzoico es obtenido por la adificación de los licores, y posteriormente purificado por sublimación. Co-productos de reacción como los ácidos 2- y 4-hidroxisoftálico se depositan en el polvo café de residuos de las cámaras de sublimación. ^(4,2)

Procesos similares son utilizados para sintetizar ácido salicílico y los isómeros del ácido cresotínico y 2-hidroxinaftólico. ^(4,2)

1.4 Factores de influencia en la reacción de Kolbe-Schmitt

1.4.1 Efecto del agua

El empleo de fenolato de potasio húmedo o anhídrido carbónico con rastros de agua en la síntesis de ácido p-hidroxibenzoico lleva a una baja generación de producto; lo mismo sucede con las sales alcalinas de otros fenoles monohidráulicos. Estas sales son higroscópicas y antes de carboxilarse son generalmente secadas con calentamiento bajo una presión reducida. Resultados similares, muestran los efectos adversos

del agua en el método de Marasse. ^(1,2)

La solvatación de moléculas de agua con iones metálicos alcalinos es de importancia en una gran cantidad de reacciones orgánicas, y esto se demuestra en el caso de la reacción de Kolbe-Schmitt, que presenta un gran poder solvatante del agua con los arilóxidos metálicos alcalinos, impidiendo la posterior adición de la molécula de dióxido de carbono. La hidrólisis de las sales metálicas del fenol y/o del hidróxido de potasio pueden ocurrir: entonces, la introducción del anhídrido carbónico bajo éstas condiciones, solamente conduciría a la formación de bicarbonato de potasio, quedando el fenol sin reaccionar.

Se ha mencionado que, en general, los efectos del agua son nocivos para un buen desempeño de la reacción, pero existen algunas excepciones, tal es el caso de fenoles di- y tri-hidrólicos, que pueden ser carboxilados en solución acuosa, pero la insuficiencia de información evita tener conclusiones definitivas. ⁽³⁾

1.4.2 Efecto de la presión y la temperatura

A una temperatura dada, el efecto de la presión sobre la reacción provoca alteraciones en el producto. Aunque algunas veces, estas alteraciones son mínimas, y generalmente se manifiestan en el rendimiento de la reacción o en la selectividad de la misma.

La presión y temperatura tienen una relación muy estrecha con la velocidad de la reacción, que repercute en el rendimiento y el tiempo de duración de la reacción.

Baine, en 1954 encontró en la carboxilación del fenolato de sodio bajo condiciones específicas de Kolbe-Schmitt o de Marasse, un ligero incremento en el rendimiento de la reacción, que se tradujo como un aumento en la formación de ácido salicílico, por la variación de la presión de anhídrido carbónico entre 80 y 130 ATM, o el tiempo de calentamiento que se comprendía entre 4 y 24 horas.

También se ha encontrado que el incremento de la presión a altas temperaturas, llevan a una doble sustitución en las posiciones orto- y para-. ^(4,2)

La presión mínima requerida para una carboxilación cuantitativa, probablemente corresponde a la presión de disociación del complejo arilóxido metálico-dióxido de carbono a la temperatura empleada, y posiblemente varía con el arilóxido empleado. Davies mostró que el complejo fenolato de sodio-dióxido de carbono (preparado por calentamiento de fenolato de sodio a 105°C con anhídrido carbónico bajo presión), presenta una presión de disociación a temperaturas cercanas a 140°C, entre 3 y 4 ATM :



Por otro lado, a temperaturas arriba de 200°C existe una descomposición del salicilato monosódico que procede de acuerdo a la siguiente reacción:



La temperatura, en contraste con la presión, tiene una gran influencia en la reactividad de los arilóxidos, por ejemplo, se pensaba que el PHB se obtenía exclusivamente por la carboxilación del fenato de potasio, pero actualmente algunos resultados sugieren que una sustitución en la posición orto- ocurre inicialmente, con el subsecuente rearreglo a temperaturas más altas. Las siguientes tablas indican los efectos de la presión y temperatura sobre el fenato de potasio^(1,2,4).

Tabla 1.1 Carboxilación del fenato de potasio⁽¹⁾

Temperatura (celsius)	Presion ATM	Rendimiento total de los acidos por ciento	Rendimiento	
			SAL	PHB
140	5	42	60	40
210	5	70	76	24
240	5	29	93	5
180	40	75	97	3

SAL= ácido salicílico

PHB= ácido p-hidroxibenzoico

Tabla 1.2 Carboxilación del fenato de potasio a 1 ATM⁽¹⁾

Temperatura (celsius)	Rendimiento total de los acidos por ciento	Rendimiento	
		SAL	PHB
140	39	59	41
190	43	29	70
210	48	8	94

1.4.3 Efecto del metal alcalino

La reacción de Kolbe-Schmitt es un ejemplo clásico de reacción en la cual la naturaleza del producto es fuertemente afectado por el metal alcalino empleado. Bajo condiciones similares, la carboxilación del fenato de sodio da ácido salicílico, mientras que con fenato de

potasio da una mezcla de ácidos salicílico y p-hidroxibenzoico. Algunos de estos ejemplos se pueden ver en la siguiente tabla⁽⁴⁾.

Tabla 1.3 Efecto del metal alcalino en la carboxilación del fenol⁽⁴⁾

Metal	Temperatura (°Celsius)	Presión CO2 ATM	Tiempo de calentamiento horas	Producto por ciento
Li	200	8	18	SAL 8.7
Na	200	8	18	SAL 30.9
K	200	8	18	SAI 4.2 PHB 40.6

SAL= ácido salicílico

PHB= ácido p-hidroxibenzoico

Existen otras evidencias del distinto comportamiento que presentan los metales alcalinos, por ejemplo, la sal monosódica del salicilato no puede rearrreglarse en el compuesto para-, pero la sal potásica sí. Esto demuestra la gran importancia que tiene una selección adecuada del metal alcalino, pues los resultados que se pretenden obtener dependen en gran parte del metal alcalino elegido.^(4,2,4)

1.4.4 Efecto de solventes

Una de las dificultades prácticas, asociadas a la carboxilación de algunos fenolatos en estado sólido, es la necesidad de efectuarse en condiciones completamente anhidras. Otra de las dificultades en la producción de ácidos hidroxibenzoicos es el grado de pulverización en que se deben manejar algunos reactivos, tienen que estar finamente

divididos. El excesivo calentamiento durante la carboxilación, o el mezclado ineficiente provocan bajos rendimientos en el producto y pueden llevar a un sobrecalentamiento, con la producción de sub-productos o quemar el compuesto de interés.

El uso de solventes inertes o medios de suspensión, en algunos casos disminuye estas dificultades, y sumando una destilación azeotrópica para remover parte del agua que la reacción genera, la agitación dentro del reactor puede efectuarse más eficientemente.

Se han empleado algunos hidrocarburos como solventes, con un éxito relativo, pero generalmente los fenolatos son insolubles en este tipo de solventes, y el compuesto debe ser carboxilado como una suspensión finamente dividida.

Por ejemplo, el proceso Wacker propone utilizar al mismo fenol como medio de suspensión.

En algunos casos, el uso de solventes no sólo facilita una mezcla de reacción homogénea, además de permitir "suavizar" las condiciones de reacción. A continuación aparece una tabla con resultados de los efectos de varios solventes en la carboxilación del fenato de sodio (el compuesto más estudiado en el método de Kolbe-Schmitt), datos reportados en la literatura⁽⁴⁾.

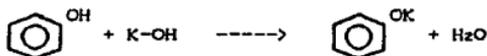
Tabla 1.4 Carboxilación del fenato de sodio en varios solventes⁽⁴⁾

Solvente	Temperatura (Celsius)	Presión ATM	Producto	Rendimiento por ciento
metanol	140	22	nada	
etanol	140	6	nada	
1-butanol	155	10	SAL	7.5
glicol	140	6	nada	
glicerol	170	10	nada	
xileno	138	1	SAL	33.5

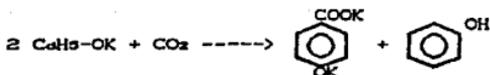
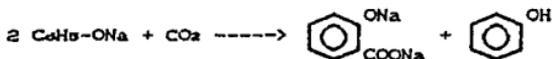
SAL= Ácido salicílico

1.5 Esquemas de reacción propuestos

En el método original de Kolbe se calentaba el fenol con un álcali cáustico seco, obteniendo así el fenolato sódico o potásico



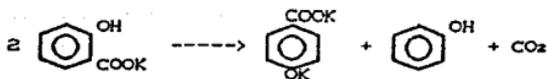
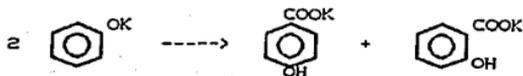
El primero se transforma en salicilato sódico cuando se trata con anhídrido carbónico a 183-200°C; el segundo se transforma en p-hidroxibenzoato potásico:



En ambos casos se obtiene una mol de fenol por mol de sal formada. La reacción entre el fenolato sódico y el anhídrido carbónico comienza a una temperatura inferior a 100°C, su velocidad máxima se halla a temperaturas comprendidas entre 170-180°C, y se mantiene invariable aunque aumente la temperatura hasta 300°C. (2)

En cambio, el fenolato potásico se transforma primeramente a 100-150°C formándose al mismo tiempo salicilato dipotásico, y al

aumentar la temperatura se va formando el isómero p-hidroxibenzoato potásico, que es el cuerpo que se obtiene en mayor proporción si se opera a 220°C.



Por otro lado, como Davies señaló, la sal sódica primaria del ácido salicílico nunca experimenta esta transformación, es decir, no se transforma en el compuesto para-, sino que se convierte en salicilato disódico con separación simultánea de fenol y de anhídrido carbónico. La reacción de Kolbe se produce, por lo tanto, en las dos sales alcalinas de un modo muy distinto. (4,4)

En la variación introducida por Schmitt en el proceso de Kolbe, se forma primero a la temperatura ordinaria el fenilcarbonato metálico, por la acción del anhídrido carbónico sobre el fenolato:



Si se calienta esta sal, que se obtiene con un rendimiento cuantitativo, fuera del contacto del aire, se transforma completamente en salicilato o p-hidroxilato potásico.

Según Hirao y Kito, la formación de este complejo depende de la temperatura y tiempo de reacción. Este se forma con un 76-80% de

rendimiento a temperaturas abajo de 70°C y decrece con el incremento de la temperatura. Lo contrario sucede con los ácidos hidroxibenzoicos como el salicilico y el p-hidroxibenzoico; ésto se puede apreciar en la tabla siguiente⁽⁴⁾.

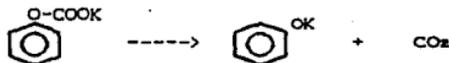
Tabla 1.5 Efecto de la temperatura y tiempo de reacción sobre el rendimiento del complejo y los ácidos hidroxibenzoicos en el fenato de potasio a 5 ATM. (4)

Temperatura (celsius)	Tiempo horas	Rendimiento (%)	
		complejo	ácidos
20	0.5	77.6	0.0
29.5	0.5	78.8	0.0
50	0.5	78.8	0.0
70	0.5	79.4	0.0
100	0.5	87.4	4.1
130	0.5	20.6	32.9
150	0.5	10.4	60.6
150	3.0	3.2	64.2
180	0.5	4.4	72.3

Al parecer el complejo también guarda una relación con el álcali empleado. Hirao y Kito observaron una relación que involucra al rendimiento y el fenolato con radicales, y al parecer favorecen la formación del complejo aquellos que atraen electrones.

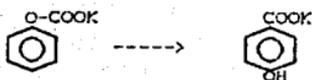
El complejo obtenido de fenolato potásico y anhídrido carbónico puede reaccionar de la siguiente manera:

(a) descomposición del complejo.

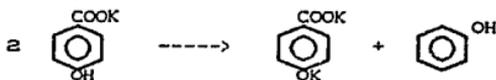


(b) formación del salicilato o p-hidroxibenzoato monopotásicos.

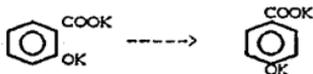
por la carboxilación del fenolato de potasio.



(c) la conversión de sales monopotásicas en dipotásicas.



y (d) el reagrupamiento de salicilato dipotásico a la sal dipotásica del PHB. ⁽⁴⁾



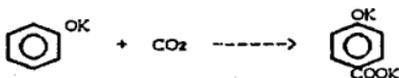
Durante estos experimentos se notó una pérdida de peso de los reactivos, que pudo ser causada por una evaporación del fenol formado.

2. EXPERIMENTACION

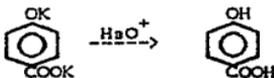
La reacción consta de tres etapas; la primera es la formación del fenato de potasio a partir de fenol e hidróxido de potasio a 120°C;



la segunda parte es la carboxilación del fenato de potasio para obtener el para-hidroxiato, esta reacción se verifica a presión, fuera del contacto del aire, en una atmósfera de anhídrido carbónico a más de 200°C;

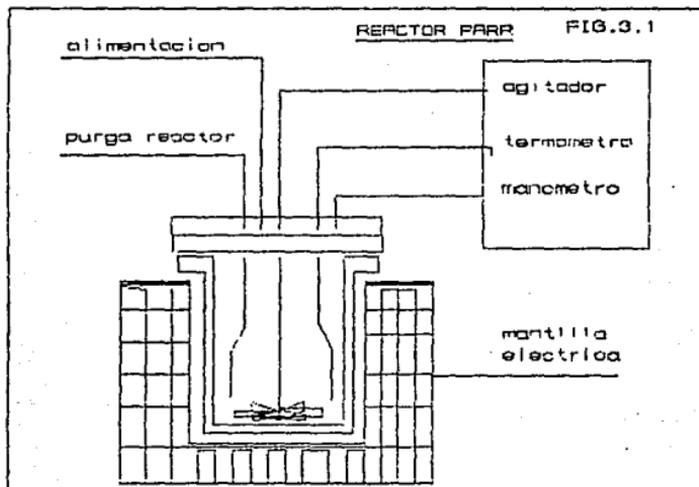


la última etapa es la obtención del ácido p-hidroxibenzoico tratando con ácido clorhídrico o sulfúrico concentrados a la sal obtenida en la etapa anterior.



2.1 Descripción del equipo

1.-Reactor Parr mod. 4561 con capacidad de 300 ml., agitador mecánico con sello magnético. Posee un calentador eléctrico y control de temperatura. Este reactor tiene además una válvula de alimentación y otra de salida para simplificar el manejo. En la figura 3.1, se puede ver como está conformado el reactor, posee un panel de control donde se programa la temperatura, velocidad y tiempo de calentamiento.

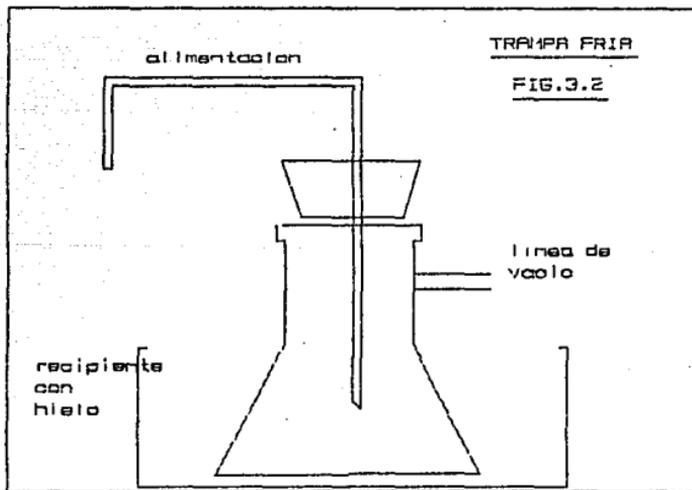


2.-Cromatógrafo de líquidos HPLC con integrador y detector fotométrico UV (de longitud de onda variable, la longitud de onda seleccionada es 224 nm.) ambos son Beckman con columna C₁₈ Ultrasphere ODS (fase reversa) marca Beckman Altex. Con un diámetro de poro de 5 μ , diámetro interno de 4.6 mm y una longitud de 25 cm. El flujo del líquido de trabajo es de 0.8 ml/min, empleando como eluyente una

solución 70:30 de metanol-agua en volumen. Se prepararon muestras para análisis con una concentración 0.2 g/lit.

3.-Cromatógrafo de gases Perkin-Elmer con un detector de conductividad térmica, el flujo del acarreador de 35 ml/min, usando N_2 como eluyente y la temperatura de trabajo en el horno es de $220^{\circ}C$. El inyector y el detector trabajan a una temperatura de $240^{\circ}C$.

4.-Trampa fría. Consiste en un matraz quitasato de 250 ml inmerso en un baño de hielo. El matraz está conectado por un lado a la válvula de salida del reactor y por el otro a una bomba que proporciona 20 mmHg de vacío. Fig 2.2



5.-Espectrofotómetro Nicolet 510 FT-IR, trabaja con transformada de Fourier y longitud de onda en el rango infrarrojo.

6.-Espectrofotómetro Perkin-Elmer 552, trabaja en el rango UV-Visible, este aparato emplea soluciones diluidas en una mezcla 70/30 de alcohol etílico-agua en volumen y distintas concentraciones de producto.

2.2 Parámetros de experimentación

Las cantidades de reactivos en todas las corridas efectuadas permanecen constantes, es decir, siempre los reactivos iniciales fenol e hidróxido de potasio se encuentran en relación equimolecular de 0.637 mol. El reactor donde se efectúa la formación del fenato de potasio y su carboxilación es el mismo, para evitar alteraciones en el volumen de reacción, cambio en la rapidez de calentamiento del reactor, o fugas de reactivos a lo largo de la síntesis del ácido p-hidroxibenzoico.

El intervalo de presión en que se opera la reacción es 1.7 ATM como presión mínima, y como la máxima 40 ATM; con presiones intermedias de 3 y 20 ATM.

La temperatura que se emplea en la segunda etapa del proceso, para la carboxilación del fenato es desde 190°C, hasta una temperatura máxima de 248°C.

Los tiempos de reacción para la formación y carboxilación del fenato son de 2 y 6 horas respectivamente; con excepción de aquellas corridas en las que se determina la influencia del agua en la conversión del fenato, que son de 0.25 a 1.8 horas para la formación del fenato, y de 4 horas para la carboxilación.

En la modificación del método de Kolbe-Schmitt existen variantes en el procedimiento de síntesis del ácido p-hidroxibenzoico, pero se detallan en la secuencia de operación correspondiente.

El total de corridas efectuadas es de 48, de las cuales 5 corresponden al estudio de la influencia del agua en la reacción; la

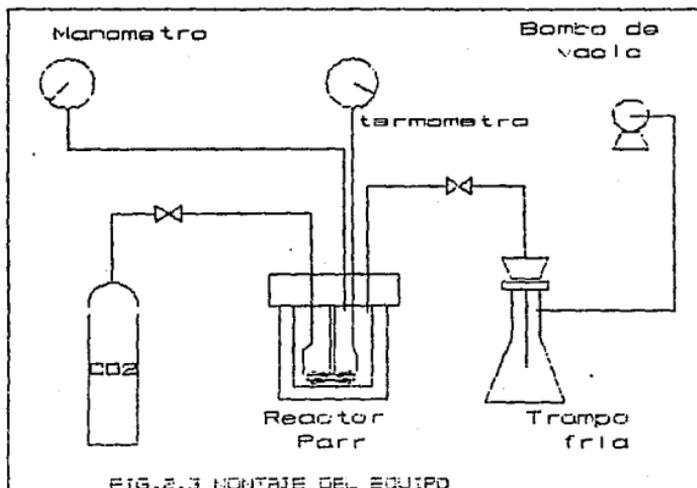
demás pertenecen al estudio de conversión, rendimiento y selectividad de la reacción.

2.3 Procedimiento experimental

2.3.1 Montaje del equipo

Las cargas de fenol e hidróxido de potasio se colocan dentro del reactor, éste se tapa perfectamente bien para evitar fugas del anhídrido y para evitar que el aire entre en contacto con el producto de reacción. La línea de anhídrido carbónico se conecta a la válvula de alimentación del reactor, la trampa fría es conectada a la válvula de salida del reactor y a la bomba de vacío, como se muestra en la figura 2.3.

En el método de Kolbe-Schmitt, las válvulas de salida y alimentación del reactor permanecen cerradas, para posteriormente abrirse según lo requiera la reacción durante el proceso de síntesis.



2.3.2 Secuencia de operación para el método de Kolbe-Schmitt

Este método se hizo siguiendo paso a paso el procedimiento de Kolbe-Schmitt para sintetizar el ácido p-hidroxibenzoico.

Para la primera etapa del proceso, una carga de 80 gr. de fenol (0.637 mol) es colocada junto con su parte estequiométrica de hidróxido de potasio, o sea, 0.637 mol.

Una vez colocada la carga de reactivos, se tapa el reactor y se calienta a 100-140°C, para fundir al fenol y efectuar la reacción en fase líquida, a presión atmosférica por espacio de 2 horas. Al transcurrir este tiempo, se calienta de nuevo el reactor a la temperatura de carboxilación (el intervalo es entre 190-250°C). Cuando se alcanza esta temperatura y se mantiene constante, comienza la segunda etapa, alimentando el anhídrido carbónico a una presión establecida entre 1.7 y 40 ATM. Esta alimentación se efectúa por 6 horas aproximadamente.

Al finalizar la carboxilación del fenato (segunda etapa), se introducen 200 ml de agua para disolver la sal del ácido, quedando una solución pardo rojiza; probablemente debida a la oxidación del fenol, la solución es tratada con carbón activado y agua caliente para quitar este color.

Por último, en la tercera etapa, la solución resultante es tratada con ácido clorhídrico concentrado para inducir la precipitación del producto, esta solución se lleva a un pH de 2.0, garantizando así la precipitación completa del producto (ácidos salicílico y p-hidroxibenzoico). La solución se filtra separando el sólido, que posteriormente se cuantifica seco en una balanza.

2.3.3 Secuencia de operación para el método modificado de Kolbe-Schmitt

Es condición imprescindible para el buen éxito de este método la obtención de un fenato completamente anhidro, así como evacuar el aire

que contiene el reactor, porque la acción del anhídrido carbónico sobre el fenato de potasio y la transformación del fenilcarbonato potásico en p-hidroxilato se verifica a presión, fuera del contacto del aire.

Además, es recomendable emplear fenol de buena calidad, ya que se pretende recircular el fenol que la reacción genera y las impurezas que acompañan a éste pueden afectar la pureza del producto.

Justificación del método experimental:

En algunas ocasiones el producto obtenido viene acompañado de fenol, de manera que es muy impuro y especialmente difícil de separar del fenol formado al mismo tiempo, con lo que una porción de fenol queda en la solución alcalina y después de la precipitación del producto se pierde con las aguas madres ácidas. Aún el fenol recuperado no puede reincorporarse al proceso sin someterlo previamente a depuración.

Con el fin de recuperar la mayor cantidad posible de fenol que genera la reacción, se implementó una trampa fría, pudiendo reincorporarlo de esta forma fácilmente al ciclo del proceso. La trampa fría se conectó a una salida del reactor, como se indica en la figura 2.3, accionada por una bomba que genera un vacío de 20 mmHg.

Procedimiento:

El método modificado de Kolbe-Schmitt es similar al ortodoxo; en la primera etapa, al reactor abierto se alimentan 0.837 mol de fenol y la misma cantidad de hidróxido de potasio, después se cierra y eleva la temperatura a 120°C, agitando continuamente para que las fases contacten, se mantiene esta temperatura 1/2 hora. Al término del lapso, ya formado el fenato de potasio, se aplica el vacío de 20 mmHg durante 2 horas para evacuar el H₂O que genera la reacción, incrementando la temperatura a 150°C, asegurando de esta forma un fenato anhidro (ver capítulo « Análisis de resultados »), Influencia de agua en la conversión del fenato). El fenato completamente seco es calentado nuevamente a 220°C, para iniciar la carboxilación, una vez

estabilizada la temperatura.

Para la segunda etapa el anhídrido carbónico se introduce lentamente, porque la reacción de carboxilación es muy exotérmica y dificulta el propicio control de la temperatura (ésta en algunas ocasiones se eleva a 300°C y quema el producto).

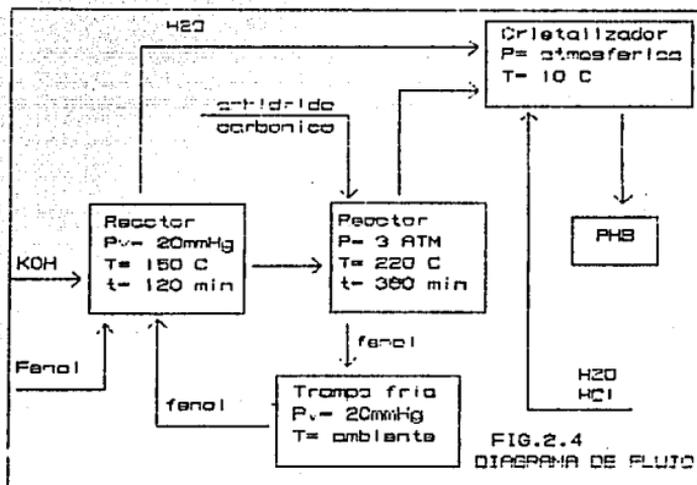
La presión de trabajo oscila entre 1.7 y 40 atm, y se mantiene constante por espacio de 6 horas. Después de este tiempo se aplica el vacío para evacuar al fenol que ha generado la reacción, éste es atrapado en la trampa fría y cuantificado para estudios posteriores. El fenol recuperado en esta forma tiene una pureza aceptable de 95%, el resto es agua, con lo que puede reingresarse al ciclo del proceso sin tratamientos posteriores.

La solución que resulta tiene un color pardo rojizo característico, pero es más tenue, y lógicamente la cantidad de carbón activado que se emplea en la purificación de la solución es menor. La tercera etapa del proceso, la precipitación del PHB, se efectúa de la misma manera que en el método anterior.

Probablemente sea más sencilla la comprensión del procedimiento seguido para la síntesis del PHB con el << diagrama de flujo >> del proceso, que se presenta a continuación.

Las condiciones seleccionadas para efectuar la síntesis se discuten en el capítulo del << Análisis de resultados >>; en el diagrama aparecen dos reactores, en el primero reaccionan el fenol y el KOH para dar fenato de potasio y agua que posteriormente es evacuada con el vacío; en el segundo reactor se lleva a cabo la carboxilación del fenato de potasio que se obtuvo en el primero, de aquí se separa al fenol que regresa al primer reactor, del producto de reacción que se cristaliza con HCl y agua.

Aunque aparecen dos reactores en el diagrama de flujo, en la práctica solamente es uno, pero que efectúa dos reacciones diferentes, y se han separado las operaciones para diferenciarlas.



2.4 Manejo de los resultados

Los datos obtenidos de las distintas corridas son tratados de la siguiente manera, determinando rendimientos y conversiones ; la selectividad es obtenida por análisis en otros equipos, como cromatógrafos de líquidos, espectrofotómetros que trabajaban en el

rango UV-Visible, espectrofotómetros infrarrojos y valoraciones potenciométricas.

Para el estudio se considera que la reacción de formación de fenato de potasio es cuantitativa, ésta suposición se apoya en la cuantificación del agua en la primera etapa, que contiene rastros muy pequeños de fenol, del orden de 4/100 partes en peso, y que son debidos a la solubilidad del fenol.

cantidad inicial de fenol = 0.637 mol

cantidad inicial de hidróxido de potasio = 0.637 mol

moles de fenol que se capturaron en la trampa = X mol

moles de fenol susceptibles a reaccionar = moles fenol inicial -
moles fenol trampa =

$$Y \text{ mol} = 0.637 \text{ mol} - X \text{ mol}$$

Moles de producto obtenido. Los compuestos mayoritarios en el producto eran el PHB y el ácido salicílico, ambos tienen el mismo peso molecular puesto que son isómeros, por lo que el peso molecular de la mezcla es 138.12.

moles de producto obtenido = Z mol = gr de producto / 138.12 gr/mol

rendimiento de la reacción % = $100 \times Z \text{ mol} / (\text{moles iniciales de fenol} (0.637))$

selectividad de la reacción = PHB en el producto / total de producto

merma de fenol = cantidad de fenol perdido en el proceso = Y mol - Z

Ejemplo de cálculo, 1ª corrida, método modificado de Kolbe-Schmitt, 20 ATM, 190°C:

- cantidad inicial de fenol = 0.637 mol

- cantidad inicial de KOH = 0.637 mol

- moles que se capturaron en la trampa = 0.343 mol

- moles de fenol susceptibles a reaccionar = Y = moles iniciales - moles de la trampa

$$Y = 0.637 - 0.343 = 0.294 \text{ mol}$$

- moles de producto obtenido = Z = gr producto / peso molecular promedio

$$Z = 39.49 \text{ gr} / (138.12 \text{ gr/mol}) = 0.286 \text{ mol}$$

- rendimiento total de la reacción % = $100 \times [Z / \text{moles iniciales}]$
 $= 100 \times [0.286 / 0.637] = 45.3 \%$

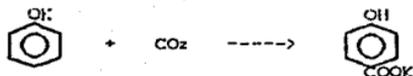
- selectividad de la reacción = PHB en el producto / total de producto
 $= 0.09 / 0.286 = 0.301$

- merma de fenol = cantidad de fenol perdido durante el proceso = Y - Z
 $= 0.294 - 0.286 = 0.008 \text{ mol}$

Cálculo del consumo de anhídrido carbónico por la reacción :

En algunas corridas, se trató de observar el avance de la reacción mediante el consumo de anhídrido carbónico que se daba a lo largo de la misma; el método era laborioso ya que implicaba estar abriendo y cerrando la válvula de alimentación del gas constantemente, pero se podía saber con certeza la cantidad consumida de anhídrido carbónico en la reacción. El consumo de anhídrido carbónico se

cuantifica con un manómetro que tiene integrado el reactor, así que es fácil calcular la cantidad de moles que se consumían, ya que se conoce el volumen del reactor (300 ml), la diferencia de presiones que se ha dado en el reactor, y la temperatura que tiene el gas dentro del reactor. La reacción que se empleó para hacer este estudio es la siguiente:



Suponiendo que el anhídrido carbónico tiene un comportamiento ideal, la ecuación de los gases ideales se aplica de la siguiente manera:

$$n = V (P_2 - P_1) / RT$$

P_2 = presión inicial del gas, ATM

P_1 = presión final del gas, ATM

V = volumen del reactor, 0.300 lt

T = temperatura del gas, 473 a 513 K

R = constante universal de los gases, 0.082 lt-atm/gmol K

n = cantidad de moles de CO_2 que se consumen. El consumo global de anhídrido carbónico se obtiene de la suma total de las cantidades alimentadas al reactor.

Curvas de calibración :

Estas sólo se efectúan a los equipos en los casos pertinentes, o sea que solamente se realiza a un aparato, el cromatógrafo de líquidos HPLC, ya que sus interpretaciones pueden alterar los resultados obtenidos. Las interpretaciones obtenidas en el resto de los equipos son solamente comparativas, y ayudan a rechazar o aprobar los resultados que da el cromatógrafo. El equipo se calibra mediante una regresión lineal y muestras de reactivo analítico como patrones

(patrón de estándar interno).

La siguiente curva de calibración corresponde al cromatógrafo de líquidos (HPLC), elaborado por el método de estándar interno, con la regresión lineal de la calibración.

Curva de calibración del cromatógrafo de líquidos HPLC

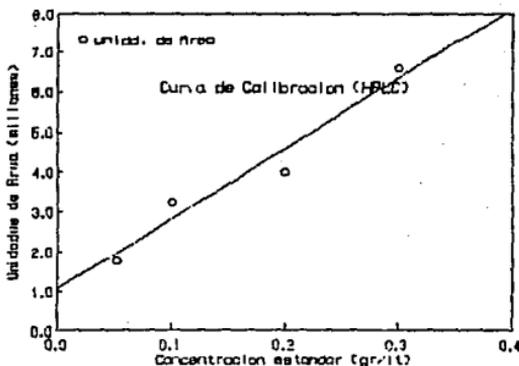
Se emplea como estándar interno ácido p-hidroxibenzoico reactivo analítico (Aldrich)

Concentración del estándar interno	Área del pico
0.3	6592128
0.2	4054120
0.1	3273727
0.05	1815444

Regression Output:

Constant	1071203.
Std Err of Y Est	529491.7
R Squared	0.953289
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s) 17616317
Std Err of Coef. 2757358.



3. ANALISIS DE RESULTADOS

Uno de los principales problemas que la reacción de Kolbe-Schmitt presenta, es la obtención de una mezcla de diferentes productos, y depende directamente de las condiciones de reacción que se seleccionen, que la relación de productos favorezca al compuesto deseado.

El principal compuesto que acompaña al PHB en la síntesis de Kolbe-Schmitt es el ácido salicílico; este compuesto se forma a temperaturas más bajas que el PHB, y un manejo indebido de ésta puede provocar que no llegue a sintetizarse el ácido p-hidroxibenzoico, favoreciendo fuertemente el desplazamiento de la reacción a la formación del ácido salicílico.

Por otro lado, la presión a la que se trabaje la reacción también afecta al producto, ya que si se emplean presiones mayores a 40 atm. el producto se polisustituye en las posiciones orto- y para-, favoreciendo la formación del ácido isoftálico.

La síntesis de PHB tiene que manejarse en condiciones muy estrictas, porque como se mencionó anteriormente, algún parámetro no controlado adecuadamente puede alterar la selectividad de la reacción así como su rendimiento, desperdiciando tiempo y reactivos. En cambio, manejando apropiadamente las condiciones de operación, de manera que favorezcan la formación del PHB, se pueden omitir pasos ulteriores dentro del proceso, como la separación y purificación del producto, ya que hay certeza de que el producto de interés viene con un mínimo de contaminantes.

3.1 Influencia del agua en la conversión de la reacción

Si se utiliza un fenato de potasio o anhídrido carbónico con rastros de agua, la síntesis tiene una baja conversión y por lo tanto bajo rendimiento. El fenato de potasio es un compuesto altamente higroscópico, y el agua tiene un gran poder solvatante sobre el fenato, de modo que rodea a la molécula de fenato, impidiendo la adición del anhídrido carbónico, evitando de esta forma su posterior transformación.

Bajo estas condiciones, o sea, sin contemplar la eliminación del agua, la introducción del anhídrido carbónico solamente produce bicarbonato de potasio, quedando el fenato con muy poca, o sin alguna transformación.

Se puede observar dicho comportamiento en el método de Kolbe-Schmitt, en el cual no hay eliminación del agua al concluir la formación del fenato de potasio (primera etapa), y que se manifiesta en el rendimiento de las reacciones.

En la figura 3.1 se puede apreciar la tendencia que presenta el fenato de potasio a carboxilarse (segunda etapa) en presencia del agua. Conforme el agua es eliminada del seno de la reacción, una mayor fracción del fenato de potasio se transforma, incrementando el rendimiento de la misma.

La cantidad de agua que posee el fenato en relación de peso, es determinada por el método Karl-Fischer. Estas muestras de fenato se toman a distintos tiempos de aplicar el vacío, que evacua el agua en la primera etapa del proceso, el agua que se evacua es cuantificada en la trampa fría, de acuerdo a la siguiente ecuación:

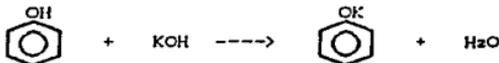
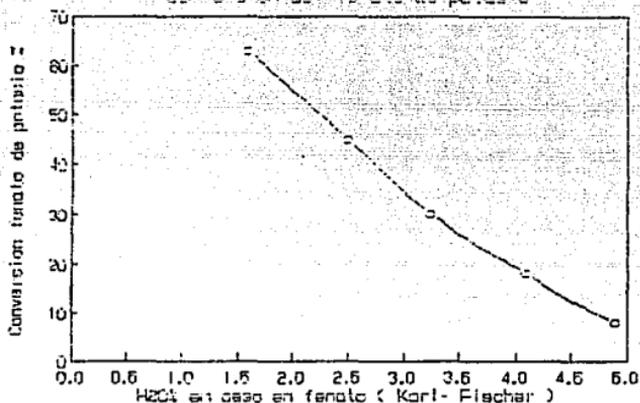


Fig. 3.1 Influencia del agua en la conversión del fenolato de potasio



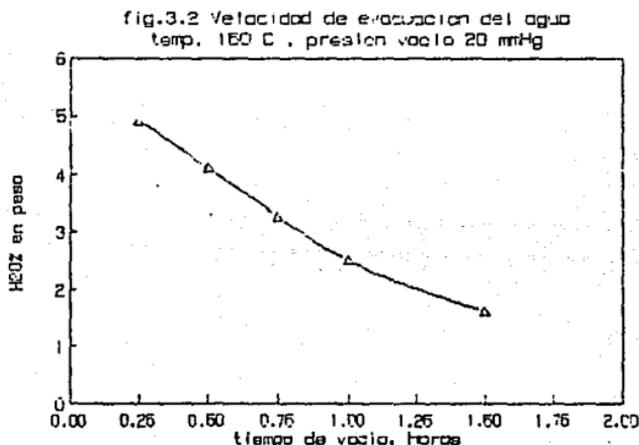
La relación de reactivos y productos es estequiométrica, por lo que se generan 0.637 mol de agua a partir de 0.637 mol de reactivo inicial, considerando la reacción como cuantitativa. Esto indica que se obtienen:

$$0.637 \text{ mol H}_2\text{O} (18 \text{ g/mol}) (1 \text{ ml/g}) = 11.5 \text{ ml de agua}$$

Las pruebas correspondientes a este estudio se efectúan a una presión de 20 ATM y temperatura de carboxilación de 220°C. El anhídrido carbónico se suministra por un espacio de 4 horas, y al término del lapso se cuantifica la cantidad de producto obtenido, así como el reactivo que no llega a reaccionar, en el cromatógrafo de líquidos.

Las condiciones anhidras se obtienen a las 2 horas de aplicar el vacío a más de 150°C, o por lo menos son condiciones que permiten

efectuar una carboxilación efectiva. En la figura 3.2 se aprecia la <<velocidad>> de deshidratación del fenato de potasio con respecto al tiempo a las condiciones antes citadas.

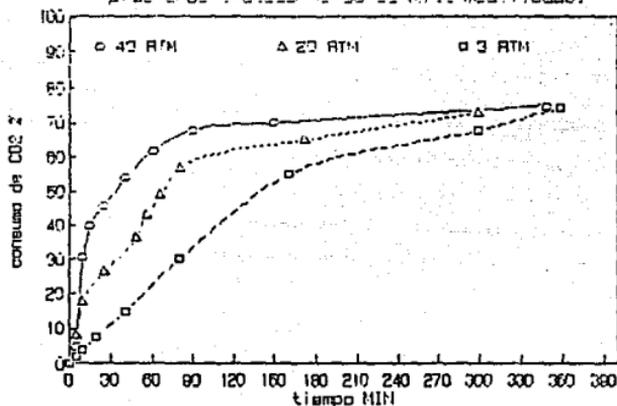


3.2 Efecto de la presión del CO₂ en la carboxilación

En la figura 3.3 se muestra con claridad el consumo total del gas, que es el mismo en las tres distintas condiciones, pero sus velocidades de reacción varían ($\delta C / \delta t$), incrementándose conforme la presión del sistema aumenta; esto indica que conforme se disminuye la presión, el tiempo de carboxilación aumenta en 2 horas del establecido de 8 horas de reacción.

Existen otras relaciones entre la presión de trabajo de la reacción y los resultados que se obtienen, en particular la selectividad y el rendimiento, que se estudian más adelante.

Fig.3.3 Consumo del anhídrido carbonico a distintas presiones (método Kolbe-Schmitt modificado)



3.3 Efecto de la presión y temperatura en el rendimiento de la reacción

Como se puede observar en las figuras correspondientes, 3.4, 3.5, 3.6 existen intervalos de temperaturas que proporcionan el mayor rendimiento de reacción para cada presión específica; estos intervalos son parecidos en ambos métodos, y presentan semejantes límites de temperaturas, de 210 a 230°C.

Dentro de estas temperaturas se registran los mayores rendimientos obtenidos para cada presión, y para cada método, así como los promedios más significativos. En las siguientes tablas se muestra el comportamiento que tiene el rendimiento de la reacción a distintas presiones:

Tabla 3.1 Efecto de la presión y temperatura en la reacción
método de Kolbe-Schmitt

Presión CO ₂	Intrv. temp. °C	Rend. máx. %	Rend. prom. %
40 ATM	210 - 228	29.3	18.6
20	210 - 229	17.3	13.2
3	210 - 225	25.5	18.7

Tabla 3.2 Efecto de la presión y la temperatura en la reacción
método Kolbe-Schmitt modificado

Presión CO ₂	Intrv. temp. °C	Rend. máx. %	Rend. prom. %
40 ATM	220 - 226.5	70.1	69.4
20	218 - 230	62.7	58.2
3	215 - 230	83.4	70.6

El efecto de la presión sobre el rendimiento de la reacción tiene el mismo comportamiento en ambos métodos, a 20 ATM dan los resultados más pobres, tanto de rendimiento máximo en ese intervalo de temperatura (Rend.máx.), como del rendimiento promedio del mismo intervalo (Rend.prom.), este comportamiento no coincide con los estudios de rendimientos en otros intervalos de temperaturas, que muestran un incremento del rendimiento conforme la presión en el sistema es mayor; paradójicamente, lo mejores resultados se obtienen a 3 ATM, concluyendo que es la mejor presión de trabajo, en el intervalo de temperaturas de 215-230°C.

En la siguiente tabla (3.3) se observa como la presión influencia al rendimiento, donde el incremento de la presión aumenta el rendimiento de la reacción.

Tabla 3.3 Efecto de la presión del CO₂ en el rendimiento. Temperatura mayor a 230°C. Método Kolbe-Schmitt modificado

Presión CO ₂	Intrv. temp., °C	Rendm. máx., %	Rendm. prom., %
40 ATH	230 - 235	60.8	58.3
20	230 - 238	53.4	52.4
3	230 - 245	56.3	50.0

Una característica importante es la considerable diferencia de resultados entre un método y otro. Se puede ver que el método modificado de Kolbe-Schmitt triplica en la cantidad de producto generado al otro método, esto hace ver al método modificado de Kolbe-Schmitt muy superior.

Los bajos resultados del método de Kolbe-Schmitt se deben principalmente a que el agua no es evacuada del reactor, solvatando de esta forma al fenato de potasio e impidiendo la posterior reacción con el anhídrido carbónico, y como se puede comprobar en la figura 3.1, con 5% de agua en el fenato, la carboxilación difícilmente superará el 10% de conversión.

Además, se emplea un tiempo de reacción relativamente pequeño para efectuar una reacción con rendimientos cercanos a los reportados, ya que en la bibliografía se reportan tiempos del orden de 18 horas (ver tablas 2.3 y 2.5).

fig.3.4 Rendimiento de la reaccion
a 10 atmosferas

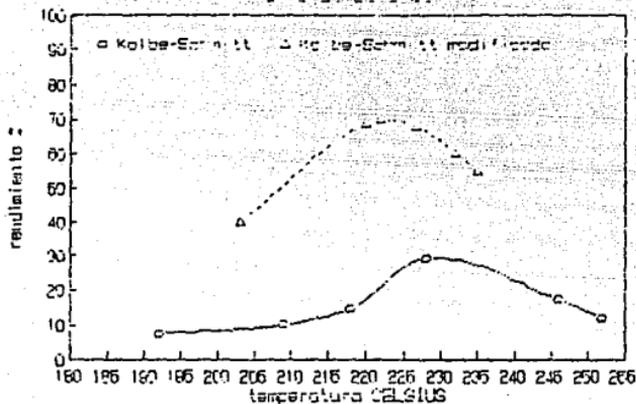
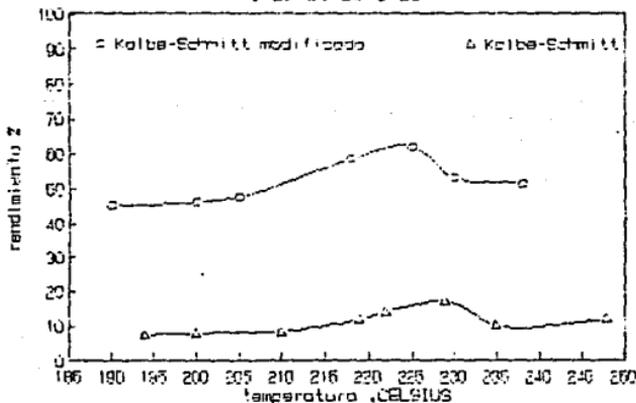
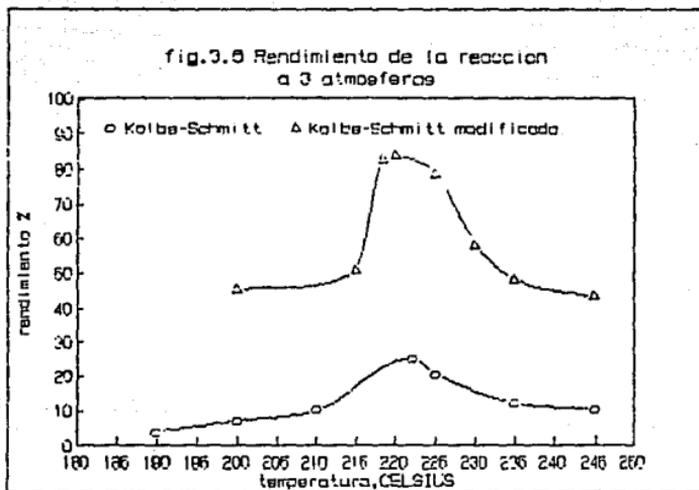


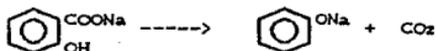
fig.3.5 Rendimiento de la reaccion
a 20 atmosferas



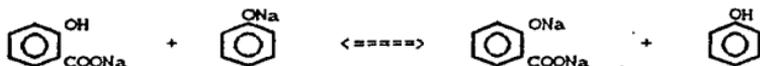


3.4 Efecto de la presión y temperatura en la selectividad de la reacción

Según Davies⁽¹³⁾, la presión mínima requerida para una carboxilación cuantitativa probablemente corresponde a la presión de disociación del metal-arilóxido-dióxido de carbono (complejo) a la temperatura empleada, y varía posiblemente con el arilóxido (fenato alcalino) empleado. Para Davies, el complejo fenato de sodio-dióxido de carbono, tiene una presión de disociación a temperaturas arriba de 140°C. entre 3 y 4 atmósferas, y por debajo de estas condiciones difícilmente se puede efectuar una carboxilación adecuada.



Además, él propuso que a 200°C ocurre una reacción reversible



Davies experimentó mucho con el complejo fenilcarbonato, pero nunca mencionó cual era la temperatura mínima para llevar a cabo una carboxilación cuantitativa del fenato de potasio, por lo que sus teorías quedan como meras suposiciones.

El incremento de la presión conduce a una disustitución en las posiciones orto- y para- (ácido isoftálico).

También contribuye a la formación del ácido isoftálico la temperatura, pues se encontró un ligero incremento de este producto

conforme la temperatura era mayor a 235°C, como lo muestra la tabla 3.4. A temperaturas menores a 220°C, el producto predominante es el ácido salicílico, que tiende a disminuir su presencia conforme se aumenta la temperatura en el sistema. La siguiente tabla proporciona una idea de cómo el método varía la selectividad de productos, según la temperatura que se le aplica.

TABLA 3.4 Selectividad de los productos a 20 ATM
método Kolbe-Schmitt modificado

Temperatura	Salicílico	p-Hidroxibenzoico	Isoftálico
°C	porcentaje de producto generado en peso		
100	64	36	0
200	54	44	2
218	18	79	5
238	5	63	32

Al igual que el rendimiento, existen intervalos de temperatura que proveen una mayor selectividad de reacción, independientemente de la presión que se ejerza sobre el sistema. En la figuras 3.7, 3.8, 3.9 se puede ver el comportamiento que tiene la selectividad de la reacción en diferentes presiones y temperaturas; casualmente, el intervalo de temperatura para promover una selectividad a la producción del ácido p-hidroxibenzoico, corresponde también al intervalo de temperatura recomendado para un buen rendimiento, de 210 a 230°C, las siguientes tablas engloban la información de las figuras de selectividad.

Tabla 3.5 Efecto de la presión y la temperatura en la reacción método de Kolbe-Schmitt

Presión CO ₂	Intrv. temp. °C	Selectv. máx.	Selectv. prom.
40 ATM	210 - 228	0.44	0.38
20	210 - 229	0.41	0.41
3	210 - 225	0.49	0.46

Tabla 3.6 Efecto de la presión y la temperatura en la reacción método de Kolbe-Schmitt modificado

Presión CO ₂	Intrv. temp., °C	Selectv. máx.	Selectv. prom.
40 ATM	220 - 226.5	0.73	0.71
20	218 - 230	0.79	0.75
3	215 - 230	0.94	0.79

La selectividad de la reacción se incrementa al disminuir la presión del sistema, esto se puede apreciar en la columna de selectividad promedio (Selectv. prom.) de ambos métodos. El método de Kolbe-Schmitt modificado presenta una mayor selectividad que el otro, resaltando a la presión de 3 ATM una selectividad máxima de 0.94 y una promedio de 0.79, por lo que el método modificado presenta otra ventaja, al hacer la reacción más selectiva.

fig.3.7 Selectividad de la reaccion
a 40 atmosferas

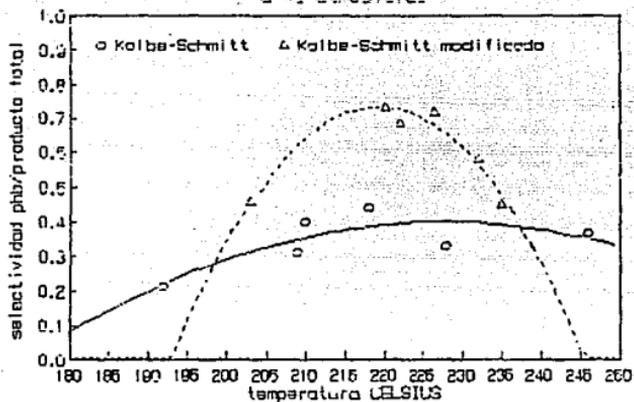


fig.3.8 Selectividad de la reaccion
a 20 atmosferas

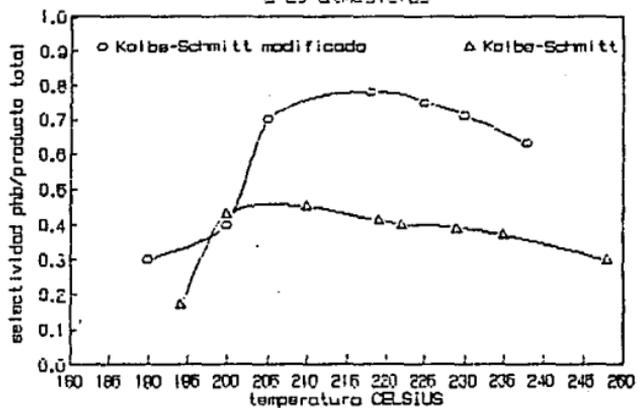
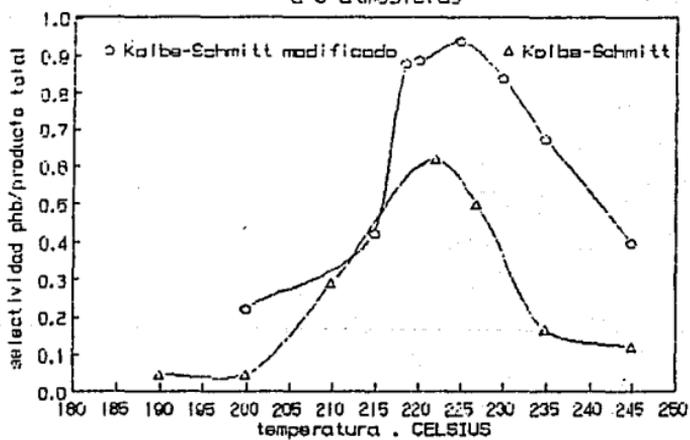


fig.3.9 Selectividad de la reacción
a 3 atmosferas

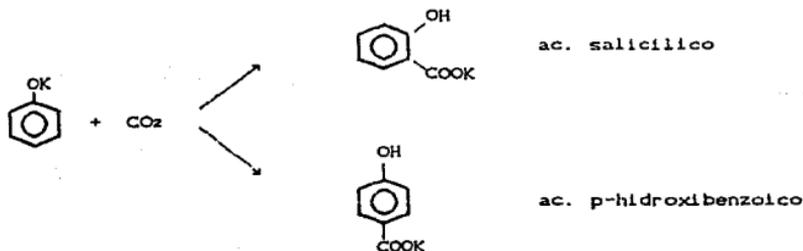


3.5 Esquemas de reacción (interpretación de los resultados)

Los resultados experimentales, pese a su cantidad, son insuficientes para poder estimar algún esquema de reacción del proceso, ya que éstos tienen relación directa con la temperatura y la presión empleadas en el proceso, pero en ningún momento se puede apreciar la evolución de los productos y reactivos a lo largo de la reacción, quiere decir esto que únicamente existen datos del inicio de la reacción y del final de la misma, y esto impide hacer una interpolación de las sustancias y los esquemas de reacción involucrados durante el proceso.

Esto no debe considerarse como una falla del proyecto, ya que el diseño del experimento es encontrar las condiciones óptimas para sintetizar el ácido p-hidroxibenzoico, y la evolución de las especies únicamente se considera para efectos de análisis de los productos.

De tal manera, el único esquema de reacción que se manejó fue el siguiente:



Las condiciones que rigen el desplazamiento de uno u otro equilibrio dependen de la presión y principalmente de la temperatura, si se emplea una temperatura cercana al intervalo de 220- 230°C el producto favorecido es el ácido p-hidroxibenzoico, por otro lado si la temperatura empleada es menor a este intervalo el equilibrio se inclinará a la producción de ácido salicílico (ver tabla 3.4).

4. EVALUACION ECONOMICA DEL PROCESO

Un proceso no tiene que ser solamente novedoso, implica también que sea económicamente rentable para su realización, ya que como toda inversión debe proveer de un interés económico para aquellos inversionistas que intenten llevar a cabo una empresa semejante. Sin querer efectuar una investigación exhaustiva de la evaluación económica, solamente se pretende mostrar si el proceso es económicamente rentable.

El ácido p-hidroxibenzoico (PHB) es un compuesto que no se produce en México, y es importado principalmente de Japón, Alemania y Estados Unidos.

Como se mencionó en la introducción, el PHB es principalmente empleado en las industrias de cosméticos, farmacéutica y alimenticia como intermediario en la fabricación de los parabenos, es decir, los ésteres del PHB, principalmente el metil, etil, propil y butil, ya que son efectivos fungicidas y bactericidas, y presentan una baja toxicidad.

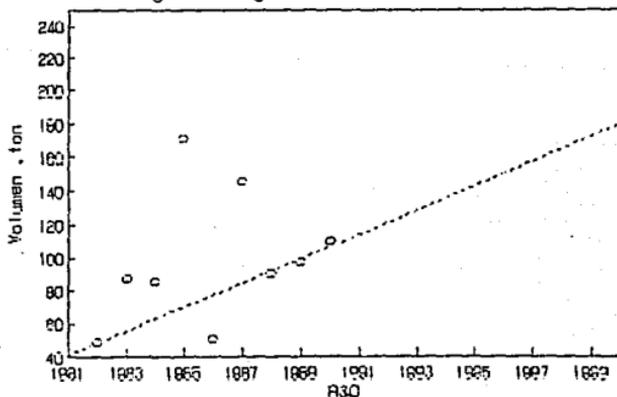
A continuación se presenta una tabla de las importaciones que se han dado en México de ácido p-hidroxibenzoico entre 1982 y 1990. (Ref. SFP "Anuario de Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos". 1982-1990)

Tabla 4.1 Volumen de importaciones de FIB por año

Año	Volumen.kg	Precio USdls/kg
1982	49.060	2.94
1983	87.950	3.25
1984	83.609	3.63
1985	170.882	2.675
1986	51.220	3.55
1987	145.943	2.39
1988	90.334	2.71
1989	97.619	3.71
1990	109.813	3.21

Para poder estimar la demanda de ácido p-hidroxibenzoico en años futuros, la aproximación con una regresión lineal de los datos es suficiente. Aunque este método se debe emplear para aquellos datos que presenten una tendencia lineal, se ha restringido el campo de aplicabilidad para los últimos tres años citados en la tabla anterior.

fig.4.1 Proyección a la demanda de FIB



De la relación de importaciones-año se puede calcular una estimación del volumen de ácido p-hidroxibenzoico a consumir en cualquier año. En la gráfica 4.1 se puede observar una demanda de PHB para el año 2000, en la que el consumo en el país será de aproximadamente 200 toneladas por año.

Si se conoce el monto total de PHB a producir, también se puede conocer la cantidad a producir por día:

$$200 \text{ ton/año} \times 1 \text{ año}/250 \text{ días de trabajo} = 0.8 \text{ ton/día}$$

$$= 800 \text{ kg/día de trabajo (jornada)} \times \text{kgmol}/138.12 \text{ kg}$$

$$= 5.8 \text{ kmol/día de PHB}$$

el fenol se transforma cuantitativamente en fenato de potasio, y éste posteriormente en la sal potásica del ácido p-hidroxibenzoico o en fenol, pero como el fenol se reincorpora al ciclo del proceso, y además no hay pérdidas de reactivo (merma de fenol), entonces se puede considerar que la transformación del fenol en producto es cuantitativa, de tal forma que:

$$5.8 \text{ kmol/día de PHB} = 5.8 \text{ kmol/día de fenol empleado}$$

el hidróxido de potasio que el proceso consume es el estequiométrico:

$$5.8 \text{ kmol/día de KOH empleado diariamente}$$

el anhídrido carbónico se consume solamente en un 75% respecto al

estequiométrico, aunque es recomendable emplear CO₂ en exceso, por lo que se consumen

5.8 kmol/día de cada reactivo = 5.80 kmol/día de CO₂

Los precios de los materiales se dan a continuación en la tabla 4.2 (Referencia, Chemical Marketing Reporter; april, june, 1992):

Tabla 4.2 Precios comerciales de los materiales en el mercado (1992)

Compuesto	Precio, dls /kg
PHB	3.50
Fenol	0.50
HCl	0.05
KOH	2.98
CO ₂	0.10

La cantidad de reactivos que se utilizará por día es la siguiente:

Compuesto	Volumen diario	Valor diario de consumo, dls
fenol	545.8 kg/día	273.0
KOH	324.3 kg/día	966.4
CO ₂	191.4 kg/día	19.1
HCl	422.2 kg/día	<u>21.1</u>
		Σ = 1279.6

el consumo total diario de reactivos es = 1279.6 dls.. La cantidad en dls. de PHB producido es:

$$5.8 \text{ kmol/día} * 138.12 \text{ kg/kmol} * 2.5 \text{ dls/kg} = 2003.8 \text{ dls.}$$

El concepto de utilidad bruta indica las ganancias por kilogramo de producto generado, es decir, la utilidad por unidad de producto que el proceso brinda

$$\text{Utilidad Bruta} = \frac{\text{Venta de Producto} - \text{Costo de Reactivos}}{\text{kg de Producto}}$$

$$\text{Utilidad Bruta} = \frac{2903.8 - 1279.8 \text{ dls}}{800 \text{ kg de PHB}} = 1.90 \text{ dls/kg}$$

El proceso ofrece una utilidad de 1.9 dls por kilogramo de ácido p-hidroxibenzoico, pero hay que recordar que los costos de operación y mantenimiento del proceso, algunas veces, son altos y reducen considerablemente las ganancias por unidad de producto elaborado.

Existe otro método de evaluación de rutas químicas, el concepto de Peters, este concepto es un cociente de los costos de reactivos y productos por unidad de producto, y propone un valor límite de 0.5 para riesgo de la inversión, todos los cocientes que estén por debajo de este valor son relativamente rentables, y los que se encuentran por arriba son empresas que involucran un riesgo económico considerable.

$$\text{Concepto de Peters} = R = \frac{\text{Costo de Reactivos} / \text{Unidad de producto}}{\text{Costo venta de Producto} / \text{Unid. de producto}}$$

$$R = \frac{1279.6 \text{ dis.} / 900 \text{ kg}}{2803.8 \text{ dis.} / 800 \text{ kg}} = 0.458$$

El concepto de Peters indica un cociente de 0.458, esto implica que el proceso de síntesis por el método modificado de Kolbe-Schmitt es rentable y se puede considerar para su posible empleo a escala piloto o industrial.

5. CONCLUSIONES

Del estudio del sistema reaccionante pueden concluirse los siguientes puntos:

La influencia nociva que tiene el agua sobre el fenato de potasio; ésta solvata con facilidad al fenato, así que debe eliminarse del reactor completamente o presentar una cantidad de agua inferior al 1.5% en peso para garantizar una carboxilación completa. De no seguirse la indicación, el fenato reaccionaría en un bajo porcentaje y afectaría el transcurso de la reacción, ya que no se puede recuperar o recircular el fenato hasta que las condiciones anhidras se establezcan.

Esta constatación obliga a que en el diseño del proceso de producción de ácido p-hidroxibenzoico se tomen las medidas necesarias para eliminar el agua.

El intervalo de temperatura para la mayor producción de ácido p-hidroxibenzoico se sitúa entre 220-225°C, esto es independiente de la presión en el sistema; temperaturas fuera de este intervalo presentan rendimientos menores.

Por lo que respecta a la presión, es notable el resultado obtenido en términos de selectividad y rendimiento a valores del orden de 1.7 a 3 ATM, en comparación con los valores de presiones mayores que aparecen en publicaciones previas. El empleo de esta presión asegura una velocidad de reacción que permite efectuar la reacción en un lapso de 8 horas aproximadamente, así como una selectividad adecuada del producto. El único inconveniente de trabajar a una presión menor radica en que el tiempo de reacción se prolonga, del orden de 2 horas. Hay que recordar, que sólo el manejo de la presión es inútil para la finalidad de la reacción, ésta conlleva a un manejo adecuado de temperatura que debe ser de 220 a 225°C para que brinde una síntesis del PHB satisfactoria.

El fenol que se obtiene como producto de reacción se puede

utilizar nuevamente para formar fenato de potasio, esto tiene dos ventajas; la primera es la eliminación de efluentes del proceso, que evita contaminar aguas o emplear un tratamiento de aguas residuales, y la segunda es que proporciona un aprovechamiento cuantitativo del reactivo, de tal forma que disminuye el costo de operación, además de eliminar procedimientos de separación y purificación del producto mucho más elaborados y costosos.

El fenol que se extrae por evaporación del reactor posee un grado aceptable de pureza, ya que solo pequeñas cantidades de agua lo acompañan, y puede servir como reactivo sin algún tratamiento adicional. Esto se puede comprobar en los datos de las últimas corridas (método modificado de Kolbe-Schmitt, tablas 1.4, 1.5, 1.6 del Apéndice).

El mayor aprovechamiento de fenol que se logra es de 99.37%, y en las últimas corridas (a 3 ATM) es de un promedio de 97.80% .

La evaluación económica del proceso ofrece una utilidad bruta de 1.90 dls/kg. de ácido p-hidroxibenzoico producido, pero no permite dar una idea concreta de la rentabilidad del proceso, por eso el concepto de Peters se introdujo, de tal forma que bajo este concepto se obtiene un cociente de 0.458, que es inferior al referido por Peters de 0.5 como límite máximo de rentabilidad, y por lo tanto considera al proceso como rentable; sin embargo las evaluaciones económicas efectuadas no son exhaustivas, y por lo tanto presentan una certidumbre importante, aunque de ninguna manera invalidan la veracidad de la evaluación efectuada, dando por hecho la factibilidad de sintetizar el ácido p-hidroxibenzoico por este método en términos económicamente rentables.

APENDICE 1. TABLAS DE RESULTADOS

Las gráficas antes presentadas tienen su origen en las siguientes tablas, éstas se obtuvieron directamente de los datos que dieron las corridas.

Las tablas se han reducido para facilitar su lectura y sólo presentan los resultados que brindaron información para construir las gráficas. Están separadas de acuerdo al método empleado y la presión que se utilizó.

Se puede observar en las tablas, una merma de fenol, ésta va decreciendo conforme se iba conociendo el equipo, y las posibles fugas de reactivos se corregían; sin embargo, la merma de fenol siempre existió, aunque que era insignificante en las últimas corridas.

Esta pequeña cantidad de fenol posiblemente era succionada por la bomba de vacío, al no ser capturada por la trampa fría.

Tabla 1.1 resultados de las corridas a 40 atm (método kolbe-schmitt)

Temperatura de reacción	Producto	Fenol recuperado	Merma de fen.	Rendimiento prod/mol inic.	Selectividad phb/prod total
°C	moles	moles	moles	%	
192	0.047	0.150	0.439	7.5	0.211
209	0.064	0.223	0.350	10.0	0.309
210	0.070	0.247	0.320	11.4	0.390
218	0.095	0.293	0.248	15.2	0.439
228	0.185	0.252	0.200	29.3	0.321
246	0.111	0.296	0.229	17.5	0.365
252	0.076	0.260	0.300	12.1	0.380

TABLA 1.2 Resultados a 20 ATM (método Kolbe-Schmitt)

Temperatura de reacción	Producto	Fenol recuperado	Norma de fen.	Rendimiento prod/mol inic.	Selectividad phb/prod total
°C	moles	moles	moles	%	
194	0.044	0.287	0.305	7.1	0.17
200	0.051	0.295	0.290	8.2	0.43
210	0.054	0.313	0.273	8.5	0.45
219	0.076	0.350	0.219	12.3	0.41
222	0.089	0.328	0.222	14.5	0.40
229	0.108	0.309	0.227	17.3	0.39
235	0.084	0.373	0.202	10.4	0.37
248	0.078	0.431	0.129	12.2	0.30

TABLA 1.3 Resultados a 3 ATM (método Kolbe-Schmitt)

Temperatura de reacción	Producto	Fenol recuperado	Norma de fen.	Rendimiento prod/mol inic.	Selectividad phb/prod total
°C	moles	moles	moles	%	
190	0.025	0.431	0.18	4.7	0.05
200	0.044	0.392	0.21	7.3	0.04
210	0.065	0.432	0.14	10.2	0.27
222	0.162	0.324	0.15	25.5	0.61
225	0.127	0.399	0.11	20.4	0.49
235	0.076	0.400	0.16	12.0	0.17
245	0.064	0.473	0.10	10.6	0.12

TABLA 1.4 Resultados de las corridas a 40 ATM
(Método Kolbe-Schmitt modificado)

Temperatura de reacción	Producto	Fenol recuperado	Merma de fen.	Rendimiento prod/mol inic.	Selectividad phb/prod total
°C	moles	moles	moles	%	
203	0.255	0.292	0.09	40.0	0.45
220	0.439	0.107	0.09	69.5	0.73
222	0.445	0.121	0.07	70.1	0.88
228.5	0.433	0.192	0.01	68.8	0.71
232	0.382	0.235	0.02	60.8	0.58
235	0.350	0.276	0.01	55.7	0.44

TABLA 1.5 Resultados a 20 ATM (Método Kolbe-Schmitt modificado)

Temperatura de reacción	Producto	Fenol recup.	Merma de fenol	Rendimiento prod/mol inic.	Selectividad phb/prod total
°C	moles	moles	moles	%	
190	0.286	0.343	0.007	45.3	0.3
200	0.293	0.332	0.012	46.3	0.4
205	0.299	0.247	0.09	47.8	0.69
218	0.372	0.174	0.09	58.5	0.785
225	0.394	0.042	0.21	62.7	0.75
230	0.337	0.281	0.018	53.4	0.71
238	0.328	0.305	0.004	51.8	0.63

TABLA 1.6 Resultados a 3 ATM (método Kolbe-Schmitt modificado)

Temperatura de reacción	Producto	Fenol recup.	Merma de fenol	Rendimiento prod/mol inic	Selectividad phb/prod total
C	moles	moles	moles	%	
200	0.288	0.341	0.009	45.3	0.225
215	0.318	0.310	0.008	50.6	0.425
218.5	0.522	0.105	0.009	82.3	0.88
220	0.528	0.096	0.012	83.4	0.895
225	0.496	0.132	0.008	78.2	0.943
230	0.369	0.238	0.029	58.3	0.831
235	0.305	0.312	0.019	48.6	0.675
245	0.274	0.345	0.018	43.1	0.401

APENDICE 2. RESULTADOS ANEXOS

A continuación se muestran algunos de los resultados que dieron los equipos de análisis, como el cromatógrafo de líquidos y el espectrofotómetro infrarrojo.

El Ácido salicílico tiene un tiempo de retención menor al PHB y el isoftálico lo tiene mayor al PHB, esto facilitó los estudios y comparaciones efectuadas en el cromatógrafo de líquidos (HPLC).

La selectividad de la reacción se determinó con las áreas que presentan los picos del cromatógrafo, de modo que no solamente se tomaba al salicílico como única impureza, sino a todos los agentes que acompañaban al PHB y de alguna forma lo contaminaban. Lógicamente se calibró el equipo con muestras patrón de PHB y salicílico.

La información que brindaba el espectrofotómetro Nicolet es más difícil de analizar ya que preparar patrones para calibrar al equipo resulta muy laborioso, así que solo se empleó como método cualitativo de análisis, comparando los picos que presentaba con un patrón que permitía saber que compuesto era el de mayor proporción en el producto.

AT 1

4.54

02:27:26

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 17 INDEX 17

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	25.019	2.91	97814 02
2	40.34	3.61	157709 02
3	34.641	4.54	135431 03
TOTAL	100.		290954

AT= 4

CHANNEL A INJECT 02:35:14

2.89

3.58

4.52

02:35:14

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 18 INDEX 18

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	24.738	2.89	92242 02
2	40.033	3.58	149273 02
3	35.229	4.52	131361 03
TOTAL	100.		372876

CHANNEL A INJECT 02:42:06

2.90

3.68

4.52

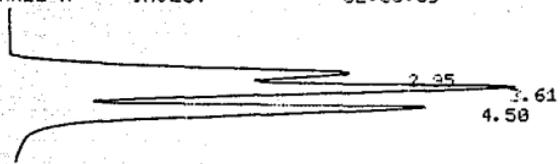
02:42:06

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 19 INDEX 19

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	24.641	2.9	90353 02
2	0.117	3.6	147101 02
3	35.241	4.52	129222 03

CHANNEL A INJECT 02:50:09

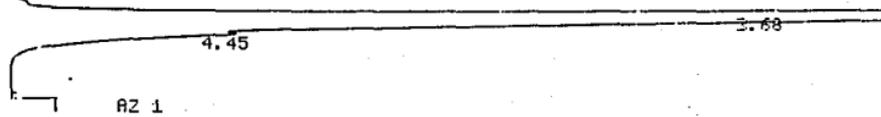


02:50:09 CH= "A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 20	INDEX 20
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	27.759	2.95	111426 02
2	33.099	3.61	15 3 02
3	33.142	4.5	1 4 03
TOTAL	100.		401408

CHANNEL A INJECT 02:59:10

Wisma Lentera Candra $\lambda = 254 \text{ nm}$



02:58:10 CH= "A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 21	INDEX 21
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	89.764	3.68	498505 02
2	10.236	4.45	56944 03
TOTAL	100.		555349

.B FAULT 40: AT 2109
.B FAULT 40: AT 2109
.A FAULT 100
AT=
4.
CS=
0.5

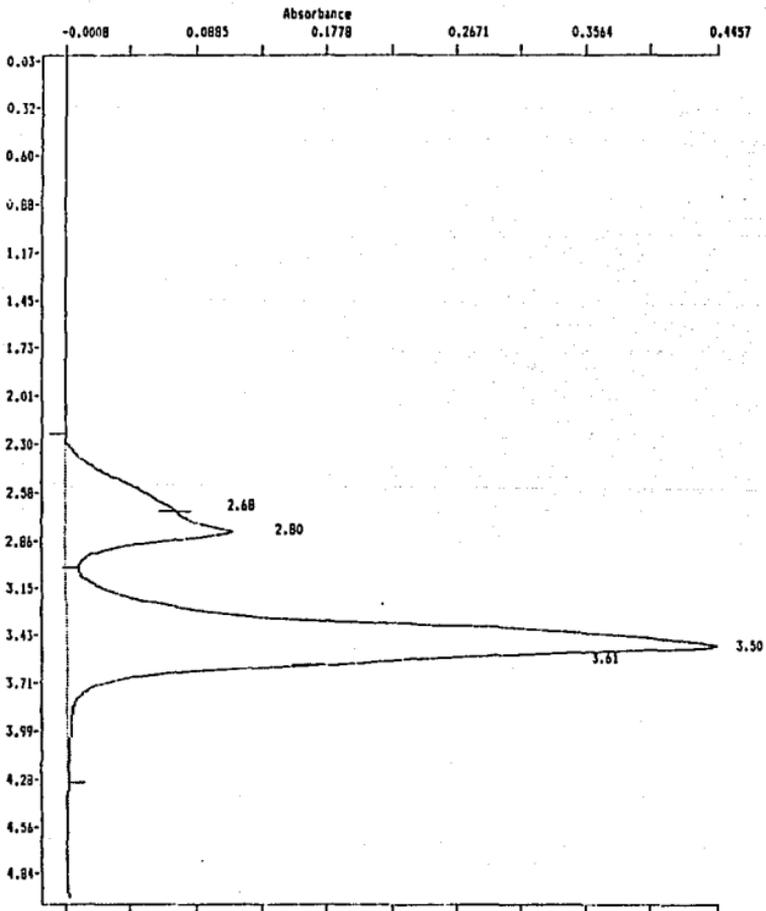
CHANNEL A INJECT 03:22:00

AZ 1

COLLECTION DATA NAME CHAN LEV REP TYPE DIRECTORY
14141815 A I I Orig C:\GOLD\SYSTEM\DATA\
METHOD AC1005 C:\GOLD\SYSTEM\ETH\

INJECTION TIME DATE
14:18:10 14 MAR 1991
REPORT 14:23:23 14 MAR 1991

SYSTEM 1



NAME CHAN LEV REP TYPE DIRECTORY
 COLLECTION DATA 14141815 A 1 1 Orig C:\GOLD\SYSTEM\DATA\
 METHOD AC1005 C:\GOLD\SYSTEM\METHODS\

TIME DATE
 INJECTION 14:18:10 14 MAR 1991
 REPORT 14:23:19 14 MAR 1991

SYSTEM 1

Analyst _____
 Comments _____

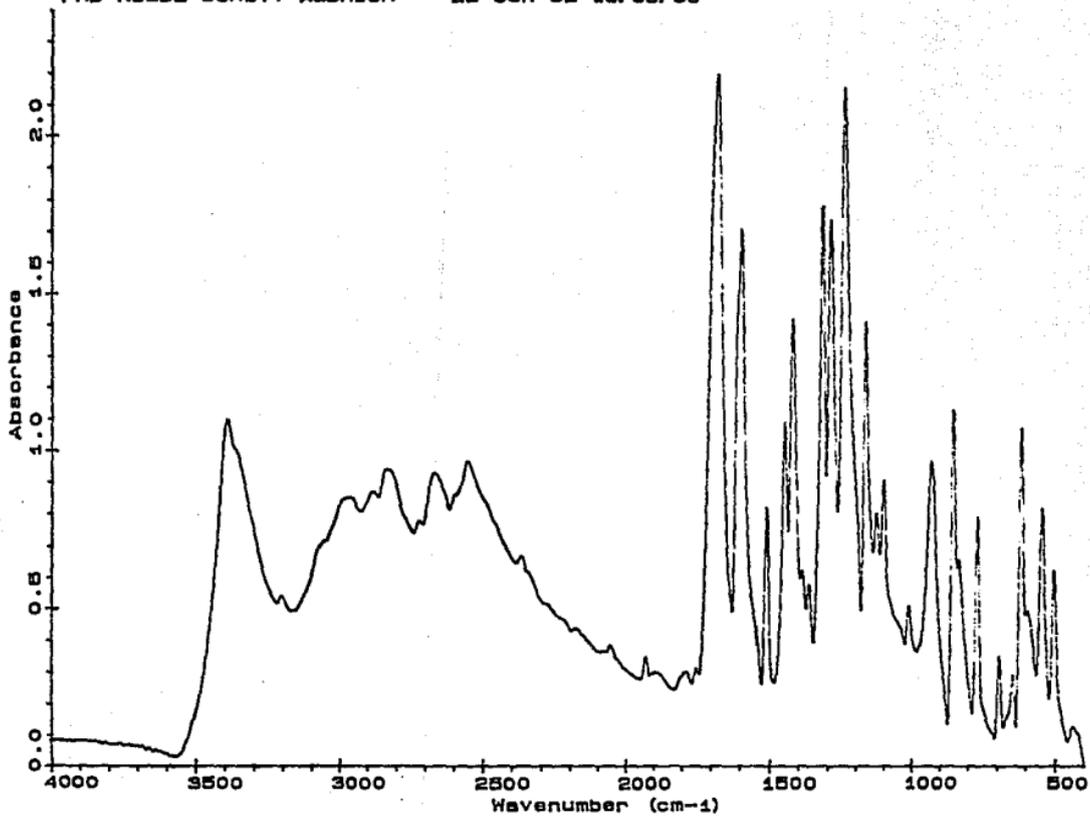
Type	Sample Name	Sample Amount	Int Std Amount	Scale Factor	Mr. Inj	Vial Nr.	Inject Vol uL
Unt	14141815			1.00000	1 / 1		

(from Table)

Peak Number	Retention Time	Component Name	Concentration Mg / ml	Normalized Concentration	Peak Area	Peak Height	Base Code	Response Factor	Rel. Ret Time	Area Percent	Height Percent
1	2.683		0.0000	0.000	14.32436	0.07406	BMS	0.0000	0.0000	9.677	9.301
2	2.804		0.0000	0.000	19.84195	0.11330	SCV	0.0000	0.0000	13.404	14.229
3	3.499		0.0000	0.000	105.07914	0.44480	VCS	0.0000	0.0000	70.987	55.882
4	3.608		0.0000	0.000	8.78018	0.16409	SMB	0.0000	0.0000	5.932	20.608
TOTALS			0.0000	0.000	148.02562	0.79625				100.000	100.000

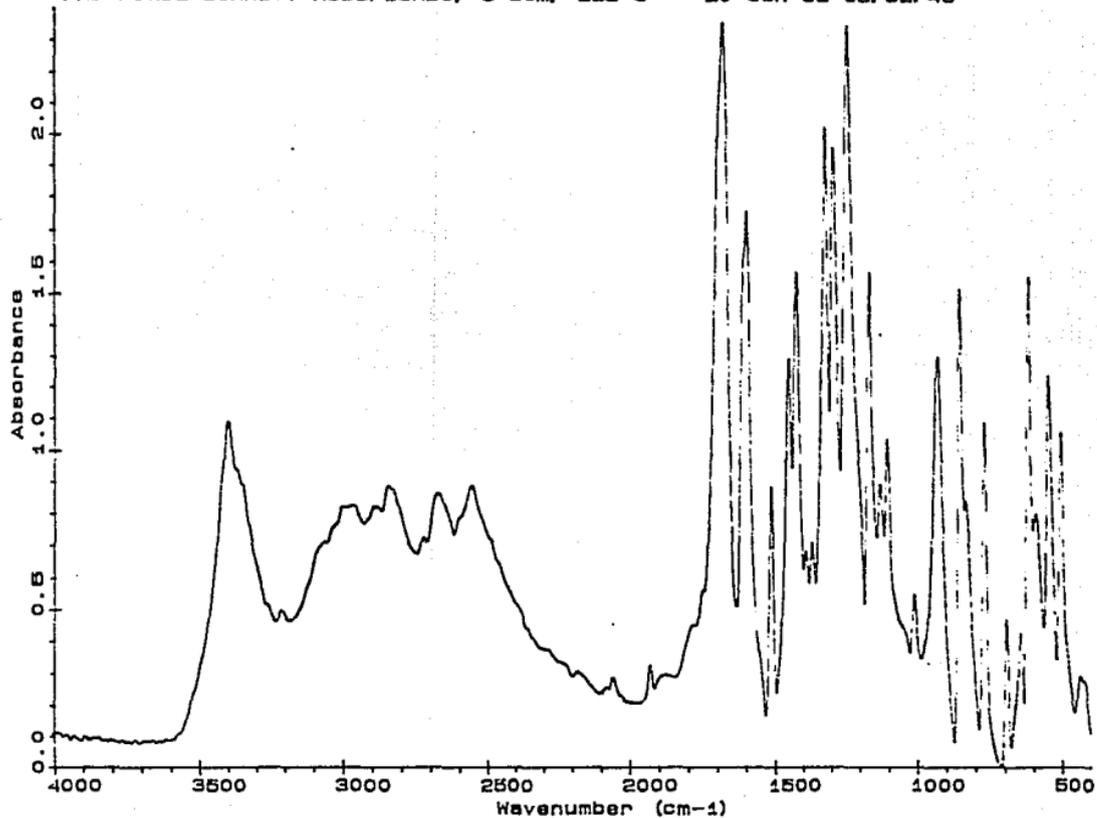
PHB KOLBE-SCHMITT ALDRICH

22 Jan 92 16:55:59



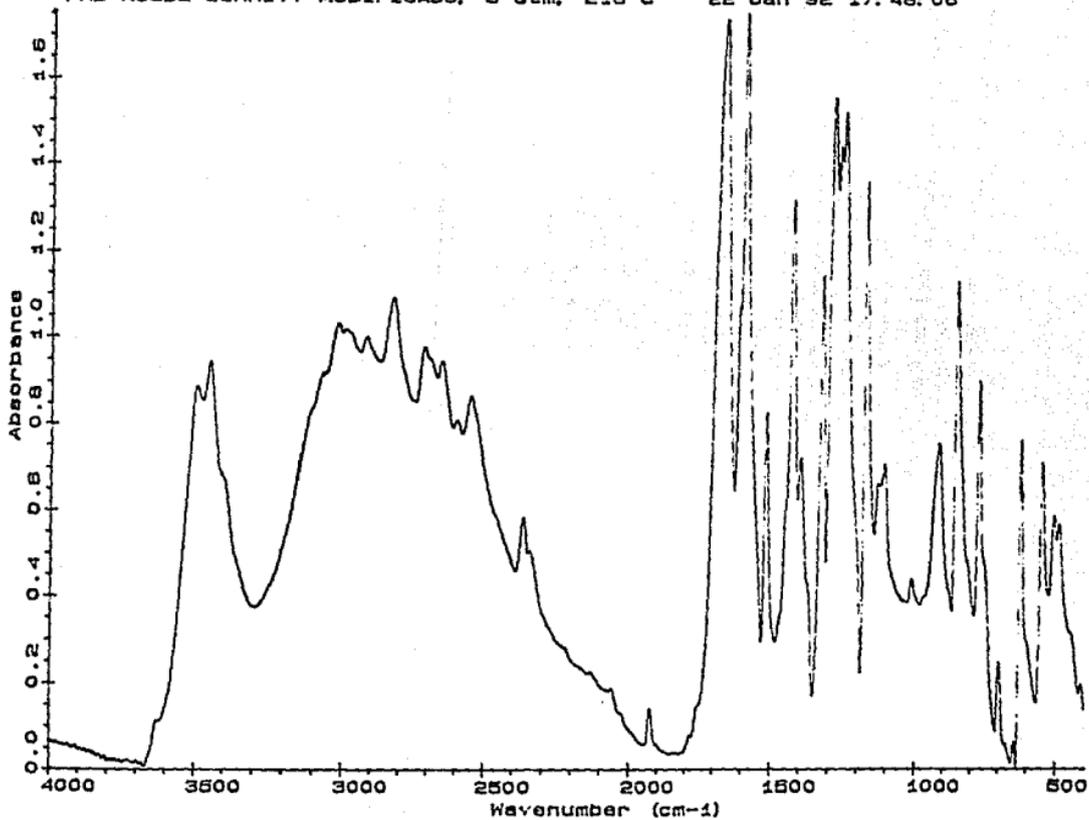
PHB KOLBE-SCHMITT MODIFICADO, 9 atm, 225 C

20 Jan 92 15:52:46



PHB KOLBE-SCHMITT MODIFICADO, 3 atm. 218 C

22 Jan 92 17: 48: 06



APENDICE 3. PROPIEDADES DE LOS REACTIVOS Y EL PRODUCTO

ACIDO P-HIDROXIBENZOICO (PHB)



El ácido p-hidroxibenzoico se usa por sus propiedades bactericidas en productos farmacéuticos. Su principal uso es como materia prima en la fabricación de sus ésteres metílico, etílico, propílico y butílico.

Apariencia	Se presenta en forma de cristales aciculares o polvo blanco. Puede presentar tonalidades amarillentas. Por calentamiento se descompone en forma de masa oscura.
Solubilidad	Poco soluble en agua 2.6 gr. 75°C/100ml Su solubilidad en 100 ml de solvente: en alcohol 39.3 gr a 15°C en eter 9.4 gr a 17°C en benceno 0.01 gr a 11°C
Peso Molecular	138.12
Sublimación	Sublima a 76°C

Densidad	1.443 gr/ml 20°C-4°C
Densidad aparente	0.6 Kg lit
Reacción	Acido contra Tornazol
Solucion en agua	Transparente incolora (1:10)
Solución en H ₂ SO ₄	Transparente incolora (1:10)
Solución en alcohol al 95 % (1:5)	Transparente hasta muy ligeramente opalescente incolora

ESPECIFICACIONES

Pureza mínima	Calidad Técnica 99.0%
Apariencia	Cristales o polvo blanco o ligeramente amarillento
Punto de Fusión	214.0-214.5°C
Humedad máxima	0.08%
Cloruros máximos	200 ppm
Sulfatos máx.	1000 ppm
Acido Salicilico	200 ppm
Fenol	20 ppm
Cenizas, máx.	200 ppm
Hierro, máx.	1 ppm
Plomo, máx.	20 ppm
Color APHA, máx.	500

FENOL



Apariencia	Se presenta en forma de cristales o agujas finas, es incoloro y en ocasiones tiene tonalidad ligeramente roja por la oxidación.
Solubilidad	Su solubilidad en 100 partes de solvente es: en agua 8.2 a 15°C en alcohol y eter es soluble en todas proporciones.
Peso Molecular	94.11
Densidad	1.071 gr/ml 25°C/4°C
Punto de fusión	40.5-41.5°C
Punto de ebullición	182°C
Indicaciones	compuesto altamente corrosivo tóxico

HIDRÓXIDO DE POTASIO



Apariencia	Pastillas color blanco, o de forma ortorombica presenta delicuesencia
------------	---

Solubilidad	su solubilidad en 100 partes de solvente es: en agua fría 97 a 0°C en agua caliente 178 a 100°C en alcohol muy soluble en MHA es insoluble
Peso Molecular	56.10
Densidad	2.044 gr/ml
Punto de fusión	380°C
Punto de ebullición	1320°C
Indicaciones	Corrosivo tóxico e higroscópico

ANHÍDRIDO CARBÓNICO



Apariencia	Gas incoloro e inodoro, no flamable
Solubilidad	Su solubilidad en 100 partes de solvente es: en agua 3.5 ml a 0°C en alcohol y eter presenta una solubilidad total
Peso Molecular	44.10

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.-Lindsey Alan, Jesky H.; Chemical Review. 57. 593-620 (1957)
- 2.-Ullman, Enciclopedia de Quimica Industrial, 2^a Ed., vol.2, pp. 69-765.
- 3.-Hales J.L., Jones J.I. & Lindsey. Journal of Chemical Society, 3154 (1954)
- 4.-Hirao I., Kito T., Bulletin of the Chemical Society of Japan. 48. 3470-78, (1973)
- 5.-UENO Pharmaceutical Co., Patente francesa, 1.564.997, (1968)
- 6.-Gill, Jennings, & Every, Patente inglesa, 942.418, (1963)
- 7.-Matsuzawa K., Yoshida K., Patente francesa, 2.085.098, (1970)
- 8.-Sakai, Ishiguro & Ishihara, Patente europea, 0298289, (1989)
- 9.-Rood, Chemistry of Carbon Compounds, 2^a Edition, V.3 part D, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, pp 120.170-76
- 10.-Marketing Chemical Reporter, april, june, (1992)
- 11.-Anuario de Comercio Exterior, SPP, (1982-1990)
- 12.-Perry, Chemical Engineers Handbook, 3rd Edition, pp 22.40-42, (1954)
- 13.-Smith, Ingenieria de la cinetica quimica, CECSA, (1984)

- 14.-Peter,Max & Timmerhaus. Plant design and economics for chemical engineers. 3rd Edition. McGraw Hill. (1980)
- 15.-Popper. Herbert. Modern Cost Engineering Technics. McGraw Hill. (1970)