

162  
rej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**"DESARROLLO DE UN PROCESO PARA  
LA FABRICACION DE ACIDO  
P-HIDROXIBENZOICO"**



**EXAMEN PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A :**  
**JOSE LUIS VAZQUEZ CARRILLO**

México, 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.

DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA FABRICACION DEL  
ACIDO p-hidroxibenzoico .

INDICE DE TEMAS .

INTRODUCCION

I . ASPECTOS GENERALES .	6
1.1 Objetivo del proyecto .	7
II . ALTERNATIVAS DE PRODUCCION DEL ACIDO p-hidroxibenzoico .	
2.1 Reacción de Kolbe-Schmitt .	9
2.2 Método de Riemer y Tiemann .	10
2.3 Transposición Intramolecular .	11
III . CARACTERISTICAS DE REACTIVOS , PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS .	
3.1 Propiedades Físicas y Químicas .	13
3.2 Reacciones de los ácidos hidroxibenzoicos .	19
3.3 Acido p-hidroxibenzoico generalidades .	20
IV. TRABAJO EXPERIMENTAL .	
4.1 Descripción de la Técnica	25
4.2 Diseño Experimental	28
4.2.1 Efecto de la temperatura .	31
4.2.2. Efecto de la atmósfera sobre la reacción .	33
4.2.3. Efecto del tiempo de reacción .	34
4.3 . Descripción del procedimiento establecido .	36
4.4 .Observaciones y recomendaciones	37

V . PROPUESTA DEL PROCESO DE FABRICACION .

5.1. Descripción del proceso .	40
5.2. Balances de Materia y Energía .	45

VI FACTIBILIDAD ECONOMICA .

6.1 Antecedentes Económicos	52
6.1.1 Proyección de la demanda .	54
6.1.2 Prefactibilidad Económica del Proceso .	58
6.2 Evaluación Económica del Proceso .	61
6.2.1 Estimación del costo del equipo .	65
6.2.2 Estimación de la Inversión hacia la producción del parabeno .	67
6.2.3 Métodos de Evaluación Económica .	72

VII CONCLUSIONES .

APENDICES .

BIBLIOGRAFIA .

107

---

## INTRODUCCION

---

## INTRODUCCION .

El desarrollo de un proceso tiene implicados diferentes aspectos ; uno de los cuales , sin duda alguna se fundamenta en los trabajos realizados en el laboratorio , haciendo pruebas , tratando de mejorar las condiciones de reacción , etc. Todo ello puede resultar en ocasiones extenuante , ya que se requiere una verdadera dedicación , momentos de verdadera paciencia . Es aquí donde generalmente surgen las ideas y se plantean propuestas encaminadas al mejoramiento y preoptimización del proceso .

Una vez encontradas estas condiciones de laboratorio , se puede hacer más por el proceso de lo podríamos imaginar , se establecen las etapas u operaciones que dan el seguimiento del mismo , se establecen los mecanismos y esquemas de reacciones conforme a las transformaciones que sufren los reactivos y la clase de productos y subproductos que son obtenidos de estas a las condiciones manejadas en el desarrollo del proceso , herramientas para canalizar todo nuestro esfuerzo hacia mejores condiciones : selectividad , rendimiento , pureza , etc.

Después vienen los estudios de tipo económico . Aquí se empieza a buscar dentro de las múltiples facetas por las cuales puede pasar el proceso y ser evaluado , la factibilidad de que se trate de la alternativa , ahora económicamente adecuada . Existen métodos bastante estudiados que pueden estimar en forma razonable dicha factibilidad , de tal manera que se tome la decisión adecuada , a fin de cuentas es hasta éste momento , cuando todo el esfuerzo puede verse cristalizado .

El desarrollo del proceso para el ácido para-hidroxibenzoico , contempla éste seguimiento , basándonos en la reacción de transposición intramolecular ó de isomerización ; es un estudio preliminar que pretende dar las bases para llevar los resultados obtenidos a escala planta piloto .

---

## I ASPECTOS GENERALES

---

## I ASPECTOS GENERALES

El proceso más comúnmente utilizado para la producción del ac.p-hidroxibenzoico ( APHB ), es el basado en la reacción conocida como de Kolbe-Schmitt :

Se efectúa una reacción entre fenato de potasio anhidro , con dióxido de carbono a una presión cercana a 2Kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 180 a 200 °C .La reacción se lleva a cabo en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> .El fenato de potasio se obtiene a su vez a partir de la reacción entre KOH y fenol a una temperatura aproximada de 120°C .Se coloca así el fenato de potasio fundido en un reactor , donde posteriormente se introduce CO<sub>2</sub>.

Se obtiene fenol como subproducto ,el cual es eliminado prácticamente en su totalidad por vaporización alrededor de los 180 °C . Se da por terminada la reacción cuando el consumo de CO<sub>2</sub> ya no es observable .Se enfría entonces la mezcla de reacción (aproximadamente 110 °C).se disuelve con agua y posteriormente el APHB es recuperado por acidificación con HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .

Existen además diferentes trabajos que sugieren otras alternativas para producir el ácido p-hidroxibenzoico , las cuales en breve serán mencionadas . Una de estas opciones sugiere , el partir de una mezcla entre tres componentes : ácido salicílico , carbonato de potasio y agua . La mezcla reacciona para dar , en una etapa intermedia ,un salicilato de potasio , el cual constituye el elemento fundamental que da origen a la reacción de rearreglo ó transposición intramolecular cuyo subproducto es una sal dipotásica del ácido p-hidroxibenzoico ( esto ocurre entre 230-240 °C) a presión atmosférica ; posteriormente se acidula con HCl , obteniendo así el ácido p-hidroxibenzoico .

Se presenta , en adelante , los resultados obtenidos de los trabajos experimentales , aunadas con el análisis de las etapas que conformaron éste desarrollo . las recomendaciones , conclusiones y un breve estudio económico que contempla la factibilidad del proceso .



### 1.1 Objetivo del proyecto .

El objetivo del trabajo es el desarrollo del proceso de fabricación del ácido p-hidroxibenzoico a partir de la reacción de transposición intramolecular o de isomerización .

Evaluación de los resultados experimentales para determinar la viabilidad del proceso en términos reales , considerado también desde un punto de vista de un marco económico .

Dar propuestas y recomendaciones , para minimizar cualquier efecto no deseable durante las evaluaciones finales del proceso .

---

## II ALTERNATIVAS DE PRODUCCION DEL ACIDO p-hidroxibenzoico

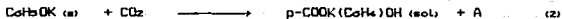
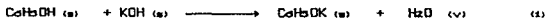
---

## II. Alternativas de producción del ácido p-hidroxibenzoico . Métodos de obtención .

### 2.1 Reacción de Kolbe-Schmitt.

El método de obtención consiste en hacer reaccionar potasa finamente sólida y fenol a una temperatura aproximada entre 105°C y 110°C en atmósfera inerte .El fenato de potasio así producido (muy higroscópico) se seca tratando de eliminar la máxima cantidad de agua , ya que el fenato húmedo al reaccionar posteriormente con el CO<sub>2</sub> puede ocasionar la reversibilidad a fenol nuevamente . El CO<sub>2</sub> es agregado a una temperatura de 200 °C a 220°C y una presión de 20 bars .Esta etapa de reacción se conoce como reacción de Kolbe-Schmitt .La reacción es exotérmica ,por lo que el control de la temperatura resulta necesario ya que se corre el riesgo de descomposiciones de reactivos .Se acidifica con HCl concentrado ya que el producto obtenido del reactor es la sal del ácido p-hiroxibenzoico , .Se ha reportado un rendimiento de alrededor de un 80% ,señalando que el problema principal consiste en la separación y purificación .[2]

Las reacciones son :



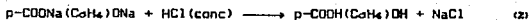
A: Representa la formación de la sal isómero orto .

## 2.2 Método de Riemer Tieman .

Este método consiste en la carboxilación de fenol con tetracloruro de carbono en presencia de hidróxido de sodio concentrado y cobre como catalizador . Aunque se informa (1) que en presencia de  $\beta$  -ciclodextrinas la reacción se efectúa con el 92% de rendimiento y 99% de selectividad para la formación del isómero para del ácido hidroxibenzoico , una selectividad similar se puede obtener combinando diferentes cantidades de NaOH y agua , lo cual producirá ciertas relaciones de los isómeros orto y para del ác.p-hidroxibenzoico . La cantidad del NaOH puede ser un factor importante para una buena selectividad hacia la producción del isómero para . (tal como se muestra en la secuencia de reacciones).

La reacción se lleva a cabo a 80°C , mezclando los reactivos vigorosamente durante 5 hr., agregándose cobre en polvo en intervalos de tiempo de 2 hr aproximadamente . Se enfría la mezcla reaccionante a temperatura ambiente , se filtra y se acidifica posteriormente con HCl concentrado a un pH 2. Se recrystaliza , empleando carbón activado para eliminar impurezas coloridas.

Las reacciones son :



A : Representa la sal del isómero orto .

### 2.3 Transposición intramolecular.

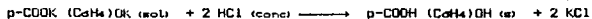
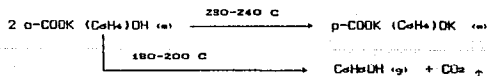
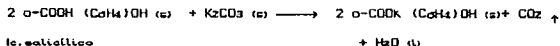
La transposición intramolecular consta de tres etapas fundamentalmente y una etapa de purificación cada una de ellas presenta las siguientes características .

Etapla primera .Aquí se forma el salicilato de potasio ( la sal del ácido salicílico) que resulta de reaccionar carbonato de potasio con el ácido salicílico y agua en condiciones de temperatura y presión normales<sup>1</sup>; la reacción se verifica en forma inmediata ,produciéndose además CO<sub>2</sub>,el cual es liberado conforme se agrega el agua .

Etapla segunda . En ésta etapa se efectúa la transposición intramolecular que consiste en un rearrreglo estructural del salicilato de potasio para formar la sal en la posición para ,esto se logra con una temperatura aproximadamente entre 230 a 240 °C ,aquí se forma fenol y se desprende también CO<sub>2</sub> .El tiempo de reacción queda establecido de alguna manera por la extinción del gas desprendido el cual indicaría el fin de ésta.

Etapla tercera . La sal formada en la etapa 2 es disuelta en agua y es acidificada con HCl concentrado para obtener el producto deseado ,el ácido p-hidroxibenzoico <sup>2</sup> .

Las reacciones se dan a continuación :[20]



ac.p-hidroxibenzoico

<sup>1</sup> Presión atmosférica y temperatura ambiente .

<sup>2</sup> cloruro de potasio también es formado .

---

### III CARACTERÍSTICAS DE REACTIVOS, PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.

---

### III CARACTERÍSTICAS DE REACTIVOS, PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS

#### 3.1 Propiedades físicas .

Las principales propiedades tanto físicas y químicas de las sustancias que forman parte dentro de todo el proceso son descritas a continuación .

Acido p-hidroxibenzoico.  $C_7H_6O_3$  : peso molecular 138.13 C 60.86 %, H 4.38%, O 34.75% . Preparado del p-bromofenol: Gilligan ,Arntzen *J. Am. Chem. Soc.* 69.1537 (1947); del p-hidroxibenzaldehido : Pearl, *J. Org. Chem.* 12,85 (1947); de fenol y etil carbonato de potasio: Jones ,*Chem. and Ind (London)* 1958,228; de fenolato de potasio y  $CO_2$  : Patente Británica 942,418 (1963). Un producto metabólico de *Penicillium Patulum* : Tanenbaum Bassett, *Biochim. Biophys. Acta* 28,21 (1958) .

Cristales con punto de fusión 213-214°C , d 1.46 . Soluble en cerca de 125 partes de agua, fácilmente en alcohol, ligeramente en clorotormo; soluble en eter, acetona ;practicamente insoluble en disulfuro de carbono.No presenta coloracion en solución con cloruro férrico.

El APHB con fórmula  $C_7H_6O_3$ , es un compuesto orgánico formado por benceno ,el cual tiene un grupo acido en la posición 1 del anillo y un grupo oxhidrilo el la posición 4 del anillo. Forma parte de los compuestos denominados como "ácidos mono-hidroxi-benzalcos" .

En la forma sólida se obtiene como cristales blancos en forma de agujas .Los cristales son estables al contacto con el aire y pueden perder su color gradualmente con la luz solar.

En la tabla 3.1 se muestran algunas propiedades físicas del ácido p-hidroxibenzoico .

TABLA DE PROPIEDADES FISICAS ác. phb	
DENSIDAD DE LOS CRISTALES	1.4907 g/cm <sup>3</sup>
CALOR DE FORMACION (s) 25C	-130.7 Kcal/gmol
CALOR DE COMBUSTION	3.085 mJ/gmol
CALOR DE SUBLIMACION	116.1 KJ/gmol
CAPACIDAD CALORIFICA(s) 25C	87.08 cal/gmolK
ENERGIA LIBRE (s) 25C	-99.55 Kcal/gmol
ENTROPIA (s) 25C	42.0 cal/gmolK
(s) sdo. sólido	

TABLA 3.1

Acido o-hidroxibenzoico (salicilico).  $C_7H_6O_3$  FM 138.13 C 60.87%, H 4.38%, O 34.75%. Hecho sintéticamente por calentamiento de fenolato de sodio con dióxido de carbono bajo presión, detalle del proceso a gran escala : Faith et al. *Industrial Chemicals (Hileys New York, 3rd ed, 1965)* pp. 652-655. Método Novel por oxidación microbiana de naftaleno: Zajic, Dunlap, U.S pat 3,274,074 (1966 to Kerr McGee). Información sobre toxicidad :K.Sota et al., *J.Pharm.Soc.Japan 89 1932 (1969)*.

Cristales aciculares, o polvo cristalino. punto de fusión 157-159°C . Gradualmente descolora con la luz solar. d 1.44 p.ebullición cerca de 211 °C. Sublima a 76° ;Cuando es calentado rápidamente a presión atmosférica es descompuesto a fenol y  $CO_2$  . Un gramo se disuelve en 460 ml de agua, en 15 ml de agua en ebullición, 2.7 ml alcohol, 3 ml de acetona, 42 ml cloroformo, 3 ml de ether, 135 ml de benceno, 52 ml de aceite de trementina, alrededor de 60 ml de glicerol, cerca de 80 ml de aceites o grasas .Su solubilidad en agua se incrementa con fosfato de sodio, borax, acetatos alcalinos .El pH de una solución estándar es de 2.4 .Debe protegerse de la luz.

El acido salicilico o sus sales forman color rojizo uniforme por simples trazas de sales férricas. .En la tabla 3.2 se muestran las constantes de acidez de los isómeros orto y para-hidroxibenzoicos , así como sus calores de combustión y de sublimación .

TABLA 3.2

ACIDOS	orto	para
$K_a$	$1.06 \text{ E-5}$	$2.6 \text{ E-5}$
calor de comb. (1)	3.026	3.035
calor de sublim. (2)	95.14	116.1

(1) MJ/mol

(2) kJ/mol

En la tabla 3.3 se presentan algunas de las propiedades de los tres isómeros orto ,meta y para ; también se muestra el comportamiento de los ácidos orto- y para- con variables como solubilidad en agua (fig.3.1) y presión de vapor (fig.3.2). En el caso de la solubilidad podemos observar



que ambos ácidos son muy poco solubles a temperatura entre los 20 a 50 °C , no obstante la solubilidad del ácido p-hidroxibenzoico aumenta considerablemente a partir de los 60° C respecto al isómero orto- . Lo cual indica que se podrá trabajar a temperaturas entre 70 a 80 °C . en caso de tener una mezcla de éstos isómeros , asegurando cierta separación entre ambos .

Fenol ;ácido carbólico;ácido fénico;ácido fenílico;hidroxibenceno.C H O ; peso molecular 94.11. C 76.57% ,H 6.43% ,O 17.00% . Obtenido de breá de hulla , o hecho por fusión de dencensulfonato de sodio con NaOH, o por calentamiento de monoclorobenceno con NaOH acuoso bajo alta presión.Revistas de proceso mfg(3): A.Dierichs,R.Kubicka.*Phenole und Basen,Vorkommen und Gewinnung* (Akademie-Verlag,Berlin,1958) 472 pp; Faith,Keyes and Clark's *Industrial Chemicals* ,F.A Lowenheim ,M.K Moran, Eds.(Wiley-Interscience,New York, 4th ed.,1975) pp 612-623. Revista: C. Thurman in Kirk Othmer ,*Encyclopedia of Chemical Technology* vol.17 (Wiley-Interscience,New York,3ed ed.,1982) pp 373-384.

Incoloro, cristales aciculares ó blancos, olor característico. Venenoso y cáustico se pone rojo cuando se expone al aire y a la luz ,rápidamente por presencia de alcalinidad. d 1.071 .Cuando esta libre de agua y cresoles congela a 41° y funde a 43° .Punto de fusión (material ultrapuro) :40.85° El producto comercial contiene una impureza que aumenta el punto de fusión .Punto de ebullición 182° .Flash point 79 °C . n (41,D) 1.5425 . pKa a 25°C =10.0 pH de una solución acuosa alrededor de 6 .Este es licuado por mezclado con cerca de 8% de agua. Un gramo se disuelve en aproximadamente 15 ml de agua , 12 ml de benceno ; muy soluble en alcohol , cloroformo , éter . glicerol, disulfuro de carbono ,hidroxidos alcalinos acuosos .

Toxicidad humana .Ingestión a niveles bajos causa náusea, vómitos ,colapsos circulatorios, taquicardia, parálisis ,convulsiones, coma ,...

Usos : Como un desinfectante general,cualquiera de los dos en solución ó mezclada con cal apagada ,etc.,en baños ,establos, pozo negro de letrina, pisos, drenajes,etc; para la manufactura de decolorantes o colorantes ligeros ,resinas artificiales,muchos medicamentos y compuestos industriales orgánicos y tinturas; como reactivo en análisis químico .

## SOLUBILIDADES DE ACIDOS HIDROXIBENZOICOS en AGUA .

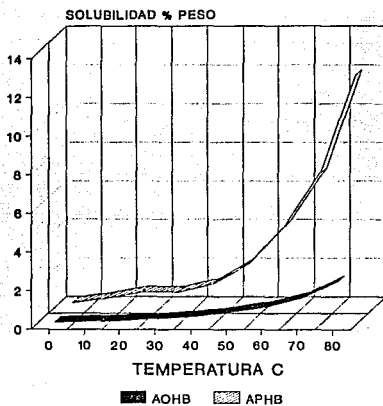


Fig.3.1

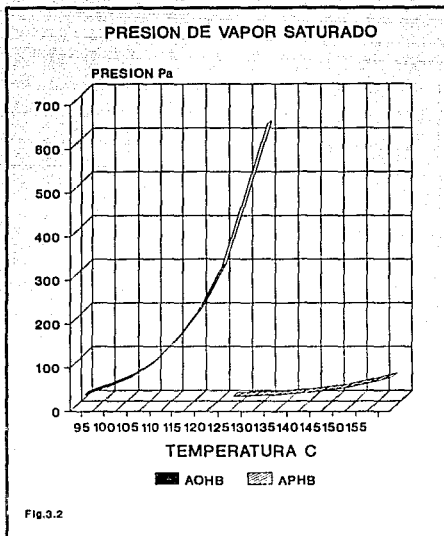
TABLA 3.3 PROPIEDADES FISICAS DE LOS ACIDOS HIDROXIBENZOICOS

PROPIEDAD	ORTO	META	PARA
Peso molecular	138.12	138.12	138.12
Punto de fusión (C)	159	201.5-203	214.5-215.5
Punto de ebullición (C)	211 cub		
Densidad	1.44 (20.4)	1.473 (25.25)	1.497 (20.20)
Índice de refracción	1.565		
Flash point (C)	157		
Ka (ita.ácidez) a 25 C	1.05E-3	8.8E-5	2.6E-5
Calor de combustión MJ/mol	8.026	8.038	8.055
Calor de sublimación kJ/mol	95.14		110.1

Las solubilidades de estos isómeros en diferentes disolventes se muestran en la tabla 3.4

TABLA 3.4 SOLUBILIDADES DE LOS ACIDOS HIDROXIBENZOICOS.  
(SOLVENTES: NO ACUOSOS NPESO)

SOLVENTE	ORTO	META	PARA
acetona a 25 C	39d	327	285
benceno a 25 C	0.775	0.010	0.0085
t-butanol	28.8 (38 C)	20.7 (36.5 C)	19.5 (32.5 C)
etanol (90% p)	40.6 (41 C)	39.6 (65 C)	38.75 (67 C)
n-heptano	2.09 (92.2)	2.0 (107 C)	1.5 (107 C)
metanol a 15 C	39.87	40.38	36.22
tetracloruro de C (25)	0.262		
ciclohexano (std en H2O)	1.84		
etanol (abs) a 21 C	34.87		
t-propanol a 21 C	27.86		



### 3.2 Reacciones de los ácidos hidroxibenzoicos .

Los ácidos hidroxibenzoicos tienen ambos los radicales hidroxilo y carbonilo y como tal participan en reacciones químicas características de cada uno. En suma , ellos pueden sufrir sustitución electrofílica en el anillo .Reacciones características del grupo carboxílico incluyen : descarboxilación ;reducción a alcoholes ; y la formación de sales,haluros de acilo,amidas, y ésteres .Reacciones características del grupo carboxil fenólico incluye : la formación de sales ,ésteres y éteres .

Reacciones que involucran sustitución en el anillo incluyen : nitración halogenación , alquilación y acilación .

La descarboxilación típica por simple calentamiento de ácido libre ocurre solamente con algunos tipos de ácidos . Generalmente el grupo carboxilo no es fácilmente reducido . El hidruro aluminio-litio es uno de los pocos reactivos que pueden reducir un ácido a un alcohol . El arreglo involucra la formación de un alcóxido cuando es hidrolizado al alcohol .Comercialmente la alternativa hacia reducción directa involucra esterificación del ácido seguido por reducción del éster.

La esterificación es frecuentemente llevada a cabo por reacción directa del ácido carboxílico con un alcohol en presencia de una pequeña cantidad del ácido mineral ,usualmente ácido sulfúrico o clorhídrico concentrado .

La esterificación directa tiene la ventaja de ser un simple paso de síntesis . La desventaja es la reversibilidad de la reacción .El equilibrio puede cambiarse si el nuevo material es usado en gran exceso o por eliminación selectiva de uno de los productos .

Hidroxilo . El grupo hidroxilo es alquilado fácilmente por la sal de sodio y un haluro de alquilo ( Síntesis de Williamson para éter ) . Cualquier reacción puede ser hecha esencialmente exclusiva por la conveniente selección de las condiciones de reacción .Por ejemplo solventes polares favorecen la formación del éter mientras que solventes no polares favorecen la sustitución del anillo (Alquilación).

Esteres del hidroxil fenólico son obtenidos fácilmente por la reacción de Schotten-Baumann. La reacción en muchos casos involucra un cloruro de ácido como un agente acilante. Sin embargo ,la acilación puede también ser realizada por reacción con un ácido anhídrido .

### 3.3 Acido p-hiroxibenzoico .

El Acido p-hidroxibenzoico es de gran importancia comercial . Su más comunemente aplicación está en la preparación de varios ésteres , los cuales son usados como preservadores de alimentos principalmente .

Reacciones . En su comportamiento químico , el ácido p-hidroxibenzoico sufre reacciones típicas de los grupos carboxilo e hidroxilo . Cuando es calentado arriba del punto de fusión ( 213-214 ° C) es descompuesto casi completamente en fenol y dióxido de carbono . Reacciona con compuestos electorfilicos en la manera predicha y puede no sufrir la reacción de Friedel-Crafts . La nitración , halogenación y sulfonación produce ó facilita los productos substituidos en la posición -3 . Calentando el ácido p-hidroxibenzoico con H N de  $\Delta$ .nitrico resulta en un 95 % del producto de ácido pítrico . En forma similar el tratamiento con agua de cloro produce 2,4,6-triclorofenol .

MANUFACTURA . Varios metodos han sido descritos ya para la preparación del ácido p-hidroxibenzoico . Sin embargo mencionaremos otros medios poco comunes para obtenerlo . por ejemplo el ac.p-hidroxibenzoico también puede ser obtenido por calentamiento de sales álcali de p-cresol a altas temperaturas ( 260-270°C) sobre óxidos metálicos , por ej. dióxido de plomo , dióxido de manganeso , óxido de fierro , ó óxido de cobre , ó con una mezcla de álcali y un catalizador de cobre . Calentando salicilato de potasio a 240°C entre 1-1.5h resulta en un 70-80% de producto del ácido p-hidroxibenzoico .

Cuando la sal de potasio del ácido salicilico es calentada en una atmósfera de ácido p-aminobenzoico puede ser convertido a el ácido diazo con ácido nitroso seguido por hidrólisis . Finalmente los ácidos sulfo- y halogenobenzoicos pueden ser fundidos con álcali .

USOS . Hay muchas aplicaciones en plasticos y polimeros para el ácido p-hidroxibenzoico . Puede ser convertido a resinas epoxicas por la reacción con epiclorhidrina , usado como un modificador para copolimeros etileno-propadieno , y empleado en esteres copolietter como fibras de cordones en llantas radiales .

Una de las más recientes aplicaciones es el desarrollo de un polímero lineal del ácido p-hidroxibenzoico . El polímero muestra gran estabilidad térmica en aire arriba de 325 °C . En suma el polímero tiene un carácter auto-lubricante combinado con el Altísimo módulo de elasticidad , conductividad térmica , carácter de aislamiento eléctrico y resistencia a solventes de cualquier polímero obtenible .

El ácido p-hidroxibenzoico es usado en la manufactura de sus ésteres el metil , etil , n-propil , n-butil y benzilo . Estos ésteres se utilizan como preservadores en alimentos , farmacéuticos y cosméticos . Las propiedades físicas de éstos ésteres se muestran en la tabla 3.5 . Estos ésteres o parabenos son efectivos agentes bacteriostáticos y fungistáticos contra una amplia variedad de microorganismos .

Si bien los parabenos son solo ligeramente solubles en agua , la conversión a sus sales de sodio permite su incorporación dentro de productos sin el uso de alcohol ó calentamiento . Además puesto que son más solubles en aceites y solventes orgánicos que en agua, tienden a migrar hacia el aceite o fase orgánica de productos de emulsión . Como un resultado , combinaciones de los ésteres son usados para lograr una distribución satisfactoria aceite-agua y son también más efectivos que un peso igual de cualquier éster usado solo .

Los ésteres del Ácido p-hidroxibenzoico son obtenidos en grado técnico y puro . Sin embargo los de grado técnico también tienen un mínimo de pureza del 99 % . Los grados NF<sup>1</sup> son usados en farmacéuticos , cosméticos , soluciones parenterales , y otras sustancias que son aplicadas a la piel ó tomadas internamente . Los grados técnicos son usados industrialmente como preservadores de colas , pastas , soluciones de goma , y betunes . Los ésteres metil- y propil- son también aprobados como grado alimenticio por la FDA <sup>2</sup> .

1 NF , National Formula  
2 FDA Food and Drug Association

El ácido o-hidroxibenzoico presenta las siguientes especificaciones de producto grado técnico al 99 % de pureza :

TABLA DE ESPECIFICACIONES DEL AC.PHB

ac. salicílico	200 ppm
fenol	20 ppm
Pb	20 ppm
Fe	1 ppm
As	0.3 ppm
Color	500 APHA

Su clasificación de acuerdo al Dangerous Properties of Industrial Materials :

Nombre : 4 Hidroxibenzoico ácido

Características : LD<sub>50</sub> 2200 mg/kg ( m.o )

LD<sub>50</sub> 210 mg/kg ( m.,i.p )

LD<sub>50</sub> 1050 mg/kg ( m.,s.c )

Clasificación : droga , mutagena (53 : fecha:8/83)

De acuerdo a la U.S. Pharmacopeia el ácido o-hidroxibenzoico debe presentar las siguientes características de pureza: cristales blancos . Prueba : transferir alrededor de 700 mg correctamente pesados , hacia un recipiente apropiado y disolver en 50 ml de acetona . Adicionar 100 ml de H<sub>2</sub>O mezclar y titular con 0.5 N de NaOH , determinando el punto final potenciométricamente . Hacer un blanco y hacer cualquier corrección necesaria. Cada ml de 0.5 N de NaOH es equivalente a 69.06 mg del ácido o-hidroxibenzoico : no menos del 97 % es encontrado . El rango de fusión (74) score un intervalo de 2° que incluye 216 ° .



---

## IV TRABAJO EXPERIMENTAL

---

#### IV. TRABAJO EXPERIMENTAL

A partir de la información publicada sobre los tres métodos de síntesis del ácido p-hidroxibenzoico ya indicadas, se decidió llevar a cabo pruebas experimentales de laboratorio sobre ellas. En el presente trabajo se describen las actividades experimentales realizadas y los resultados obtenidos sobre el método de transposición intramolecular.

Cabe señalar que el trabajo experimental no persigue únicamente el repetir el método descrito en las publicaciones disponibles, sino que buscan varios objetivos:

- Dar una explicación más amplia sobre el esquema de reacción.
- Precisar el efecto de las principales variables, concentración, temperatura y presión, sobre el comportamiento del sistema reaccionante.
- Mejorar los rendimientos publicados.
- Establecer los métodos de separación y purificación posteriores a la etapa de reacción.

Información toda ella que en su conjunto permite establecer la ingeniería básica del proceso y señalar los tipos de equipo necesarios para una posible producción comercial del ácido p-hidroxibenzoico.

#### 4.1 Descripción de la técnica

Se han considerado los siguientes factores como determinantes para la obtención del producto con alto rendimiento :temperatura , tiempo de reacción ; presencia de agua y fenol y atmósfera en el medio reaccionante.

Cada uno de los experimentos realizados se muestran en la tabla 4.1 .Una vez que se encontraron las condiciones adecuadas , llevamos el procedimiento a una escala mayor , partiendo de una base de alimentación de 1 Kg de ácido salicílico ; obteniéndose los mismos resultados a las corridas a menor escala con los mejores resultados .

De acuerdo a las referencias bibliográficas <sup>(10,20)</sup> el procedimiento empieza con la mezcla del ácido salicílico USP (.725 moles ,100 g) y carbonato de potasio (0.43 moles , 60 g) (Nota 1) empleando 150 ml de agua destilada de esta manera se obtiene el salicilato de potasio que se encuentra en solución acuosa la cual es evaporada en un baño de agua ,obteniéndose de ésta manera una pasta que se rompe en pequeños fragmentos y se seca a 105-110 °C por un tiempo de 2 horas ,una vez hecho esto se muele a polvo fino.Una etapa previa a la formación de la sal del ácido p-hidroxibenzoico es la eliminación del fenol formado en la reacción por lo cual se destila de la mezcla .El polvo fino se lleva a reacción a una temperatura entre 230-240 °C durante una a una y media horas (2 h según Nguyen et al [19]),durante este tiempo el sólido es removido ocasionalmente .

Cuando la reacción es completada (Nota 2) ,el producto es transferido a un frasco de 2 litros que contenga 1 lt de agua caliente.El recipiente de reacción es enjuagado varias veces con la solución caliente.Está solución alcalina es acidificada con ácido clorhídrico concentrado ( alrededor de 75 cc son requeridos) calentando aproximadamente a ebullición ,agregando de 5-6 gramos de carbon activado y filtrando para remover las pequeñas cantidades de resina café formada .El filtrado es enfriado y los cristales

Nota 1. Un exceso de carbonato de potasio es usado para prevenir la masa de aglutinado durante el calentamiento.

Nota 2. El término de la reacción , puede ser determinado tratando una pequeña muestra con 2-4 cc. de agua caliente y acidificando con HCl conc.La ausencia de precipitado es indicativo que la reacción ha sido completada .

En la figura 4.3 se presenta el esquema simplificado , utilizado para efectuar las reacciones en la etapa de transposición intramolecular .

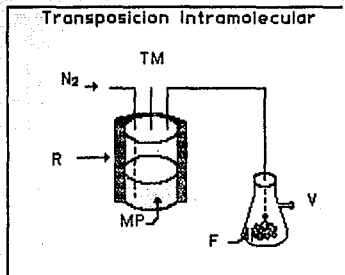


fig.4.3 Esquema simplificado del procedimiento experimental .

Donde :

- TM: Medidor de Temperatura
- MP: Sustancias reaccionantes ( Sal dipotásica del ácido salicílico ) .
- V: se aplica Vacío .
- F: Fenol recuperado .
- R: Reactor .

café se filtran con succión. El filtrado es concentrado a un volumen aproximadamente de 300 cc. y enfriado como antes. Se unen los cristales obtenidos del filtrado y los cristales café. El peso total de ácido p-hidroxibenzoico crudo es de 40-45 g, con un punto de fusión entre 208-211°C.

El ácido crudo es disuelto en 300 cc. de agua caliente, y se ebulle con 4-5 g de carbón activado por 5 minutos, entonces es filtrada. Después de enfriado el producto es filtrado a vacío y lavado con 10-15 cc. de agua fría. El ácido purificado pesa entre 35-40 g (70-80 % de la cantidad teórica) y funde a 211-212°.

Como hemos observado la técnica es muy simple y todo parece indicar que no existe variación entre las dos referencias encontradas; resta poner a consideración cada etapa de estos procedimientos y evaluar los rangos y certidumbre de los datos presentados. Para tales propósitos se efectuaron toda una serie de experimentos en los cuales valoramos ciertas variables como temperatura, tiempo de reacción, entre otras.

El desarrollo de estos experimentos ha destacado tres etapas esenciales (las cuales quedan integradas por a) Formación del salicilato de potasio; b) transposición intramolecular y c) Hidrólisis ácida y purificación; todas ellas descritas con anterioridad.

## 4.2 Diseño experimental .

En la tabla 4.1 se muestran cada uno de los experimentos efectuados , considerando los efectos de temperatura , presión y atmósfera en el sistema reaccionante . Como podemos observar se señalan , la temperatura correspondiente a la etapa de mezclado entre el ácido salicílico , carbonato de potasio y agua , indicada como T1 ; y la temperatura a la cual ocurre la reacción de transposición intramolecular como T2 ; de manera similar podemos hablar de los tiempos de "reacción" respectivamente como e1 y e2 .

En el experimento 1 , el punto que más sobresale , es el hecho de no haber utilizado una atmósfera con gas inerte ( en la tabla aparece como atmos ) . Este puede ser un interesante factor que perjudica el rendimiento hacia productos <sup>1</sup> .

Otro punto interesante resulta en los tiempos a los cuales se desarrollaron las etapas de los sistemas reaccionantes , fundamentalmente en los primeros experimentos ahora en la etapa de transposición intramolecular . Este factor resulta aun más determinante sobre el camino de la reacción . Hablamos aquí de tiempos promedio de una hora y media ; con rendimientos inferiores al 60 % .

Vemos que aunado a la atmósfera , se debía considerar en tiempo dado para la reacción ; en las siguientes corridas observamos que el tiempo de duración de la reacción se aumento mas del doble , entre 2 y 4 horas , obteniendo rendimientos mayores del 60-70% . Hasta entonces la temperatura no habia sido manejada para ver sus efectos , aunque en algunos casos ya se habia observado su influencia , cuando no se tenia un control sobre ella , sobre todo en los primeros experimentos .

La influencia de la temperatura es aún más determinante que los otros ya mencionados por ejemplo en las corridas experimentales 4,7,8 , se trabajó a intervalos de temperatura entre 230-240 °C , con rendimientos mayores del 60 % ; por otra parte a temperaturas entre 215-225 °C rendimientos del 50 % ; y a temperaturas entre 180-195°C rendimientos del 11% .

Indiscutiblemente todo parecía indicar que el camino era trabajar con periodos de tiempo entre 2-4 horas y temperaturas entre 230-240 °C.

<sup>1</sup> La pureza del producto se determinó , despues de haber efectuado los procedimientos de purificación convenientes , en algunos casos se requirió de varios lavados antes de lograr el producto deseado .

## CORRIDAS EXPERIMENTALES

### Método de Transposición Intramolecular

CONDICION	Exp.1	2	3	4	5	6	7	8	9
T1	105-110	105-110	105-110	105-110	105-110	105-110	105-110	105-110	105-110
@1	4 hrs	4 hrs	3-4 hrs	3-4 hrs	2.30 hrs	2 hrs	4 hrs	2-3 hrs	2-3 hrs
H2O	150 ml	150 ml	150 ml	100 ml	70-75 ml	70 ml	150 ml	70-80 ml	70-80 ml
T2	240	230-240	230-235	200-207	215-225	180-204	250-260	230-240	230-240
@2	1.3	1.3 hrs	1.3 hrs	4 hrs	3 hrs	2 hrs	3 hrs	3-4 hrs	3 hrs
alm.	alre	N2	N2	N2	N2	N2	N2	N2	N2
Fenol	6.7 ml	7 ml	-	-	7.6 ml	-	-	-	-
HCl	80 ml	80 ml	80 ml	75-80	75-80 ml	75-80 ml	80 ml	75-80 ml	80 ml
H2O(2)	1 lt	1 lt	1 lt	700-800	240 ml	1 lt	1 lt	0.8-1 lt	800 ml
carb.act.	5-6 gr	5-6 gr	2-3 gr	2-3 gr	5-6 gr	5-6 gr	5-6 gr	2-3 gr	2-3 gr
Rendim.	20.4	40.8	54.4 %	62.6 %	63.6 %	11.0 %	40 %	87.6 %	78.6 %
Pureza	99 %	97.3	-	-	-	86.0 %	-	96 %	98.25 %
K2CO3	0.43 mol	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
Salicilico	0.725 mo	0.725	0.725	0.725	0.725	0.725	0.725	0.725	0.725
Rfus	205-214	204-208	-	208-212	-	-	-	-	-

1 Etapa formación sal dipotásica incluye secado  
2 Transposición Intramolecular

Tabla 4.1

Todos los cálculos de pureza , se efectuaron empleando diversos métodos analíticos cuantitativos ; ( análisis volumétrico , cromatografía de líquidos , etc. ) también se recurrió a técnicas cualitativas para identificar productos , estos resultados se mencionan en los apéndices de este trabajo .



#### 4.2.1 Efecto de la temperatura

Veamos los resultados mostrados en la tabla de resultados 4.1. Existe una estrecha relación entre la temperatura y el rendimiento hacia la formación de producto, es decir el ácido p-hidroxibenzoico. Se ha demostrado que el trabajar con intervalos de temperatura bajos, por ejemplo temperaturas entre los 210-220 °C, trerá consigo malos resultados en el rendimiento del producto; ello se debe principalmente a la imposibilidad de formación de la sal dipotásica en las posiciones 1,4 es decir la sal dipotásica del ácido p-hidroxibenzoico. Como podemos apreciar en los espectrogramas presentados en el apéndice "C" se observa una curva característica de algún compuesto derivado del ácido salicílico, lo que realmente pueda estar ocurriendo resulta difícil de explicar, ya que pueden estar involucrados varios fenómenos a nivel molecular. Por ejemplo el ácido salicílico puede ser descompuesto a fenol y agua si se llega a aumentar la temperatura durante el mezclado, hablamos de unos 10-20 ° arriba de la temperatura recomendada. De manera que en el caso de la reacción de transposición si no se logra la temperatura óptima se corre el riesgo de que la reacción se desvíe para formar productos indeseables o simplemente no ocurra ninguna transformación.

Se encontró también que el trabajar a temperaturas más elevadas, temperaturas entre los 250-260 °C no era del todo favorable ó simplemente no había cambios significativos en cuanto a rendimiento se refiere. Se encontró que el manejar temperaturas altas hacía más difícil la recuperación del producto, el ácido p-hidroxibenzoico puesto que si algún material "indeseable" desde el punto de vista del proceso como es el caso del fenol quedaba adherido a las paredes del reactor con el efecto de la alta temperatura sufría una descomposición que contaminaba el resto de la mezcla, haciendo su recuperación más difícil y consecuentemente obteniéndose menores rendimientos; además se observó que también ciertas zonas de la sustancia presentaron coloración negruzca típicas de una carbonación.

Así finalmente encontramos que la temperatura óptima para trabajar (ver figura 4.2.1), en la cual obtuvimos los mejores resultados fué entre 235-240 °C.

## EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE RENDIMIENTO

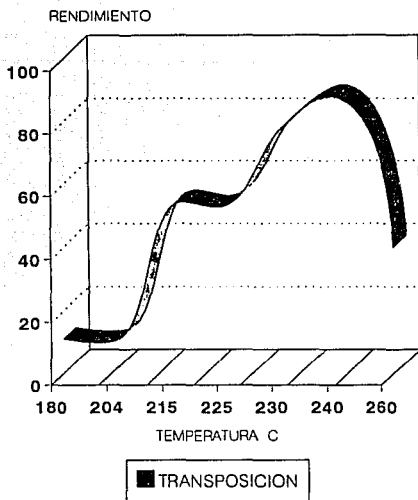


Fig 4.1

#### 4.2.2 Efecto de la atmósfera sobre la reacción

El uso de nitrógeno en gran medida ayudó a evitar la descomposición del fenol durante su constante formación y además de un mejor arrastre fuera del medio reaccionante, obteniendo así un subproducto de mayor calidad y pureza. Evidentemente el producto principal formado presentó menores áreas contaminadas por impurezas coloridas y su purificación resultó realmente simple obteniéndose buenos rendimientos tal como se muestra en la tabla 4.1.

En colaboración con la atmósfera inerte de  $N_2$ , la cual en un principio se hacía circular en forma constante para mantener el espacio reaccionante fresco y facilitar el arrastre de fenol, se procedió a aplicar vacío de alrededor de 20 mmHg en forma alterna para ayudar aún más a sacar todo el fenol posible y obtener el producto más puro. Esta combinación fue muy favorable para los procedimientos de purificación posteriores en los cuales se requirieron en menor cantidad algunas sustancias para llevarla a cabo.

El empleo de una atmósfera inerte en las etapas previas durante el mezclado entre el ácido salicílico, carbonato de potasio y agua, la etapa de reacción de transposición intramolecular no fue necesaria dado que los reactivos y productos no presentaron ninguna alteración en las condiciones en las que se realizaron.

#### 4.2.3 Establecimiento del tiempo de reacción .

El tiempo que toma una reacción determinada para convertir sustancias reactivas a productos es sin duda alguna una de las principales fuentes de atención a considerar para lograr excelentes resultados en los rendimientos , conversión , etc. Un seguimiento del comportamiento de esta reacción a determinadas condiciones nos dará bases que nos permitan proponer alternativas para mejorar en lo posible el rendimiento , aunque el tiempo no es en realidad una variable de control de un proceso , de alguna manera es importante procurar minimizar en lo posible su duración , ya sea modificando cualesquiera otras variables en los niveles que sea posible sin que ello afecte el desarrollo del mismo .

En nuestro caso el establecer un tiempo de duración , para cada etapa del procedimiento fué tratado en combinación con otras variables ; el efecto de la temperatura es sin duda alguna una variable a considerar de hecho como ya hemos mencionado influye muy especialmente hacia la formación de producto , surge aquí la pregunta ; durante cuanto tiempo deberemos trabajar para asegurar la totalización de la reacción .

Analizando las etapas en las cuales ocurren las reacciones del proceso , podemos establecer con seguridad los periodos de tiempo en que se completan cada una de estas reacciones . Esto representa además un punto de suma importancia que puede ser reflejado en los estudios posteriores sobre el diseño más profundo de cada operación , optimización de recursos humanos y financieros , productividad , etc.

La primera etapa del proceso consistente en el mezclado del ácido salicílico y el carbonato de potasio presenta una peculiaridad interesante , la mezcla da lugar a la formación del salicilato de potasio , reacción en la que se observa : a) formación de espuma en forma abundante (  $\text{CO}_2$  que se libera ) y b) El ácido salicílico es insoluble en agua ; en la medida que se empieza a formar la sal del ácido salicílico , será fácilmente soluble en agua .

El tiempo en el cual suceda o no sucedan cualquiera de los eventos anteriormente mencionados, serán indicio de que la reacción ha sido o no completada. Así el tiempo de terminación de la reacción del ácido salicílico en la primera etapa se establece entre el intervalo de 1 1/2 horas. Cabe mencionar que se realizaron diferentes análisis especialmente empleando métodos espectrofotométricos en UV e IR, los cuales reafirmaron las afirmaciones establecidas anteriormente. (mostrados en los apéndices).

Durante la segunda etapa consistente en la evaporación de la solución formada, el factor tiempo quedó supeditado a la eficiencia que presentaron los sistemas empleados de suministro de calor. Fue elegido el de menor tiempo por cuestiones obvias, con un periodo aproximado de 2 hr.

La tercera etapa en la cual viene involucrada la reacción principal se presentaron varios indicios que facilitaron el establecimiento de un periodo de tiempo determinado a ciertas condiciones de temperatura fijas, y que a continuación presentamos: La reacción que se presenta con la sal dipotásica del ácido salicílico de acuerdo a la reacción de transposición intramolecular presenta las siguientes características observables: a) En una primera etapa, desprendimiento de vapor de fenol; b) Desprendimiento de CO<sub>2</sub>. Con estos puntos se logró establecer un tiempo durante el cual asegurar la completa formación de producto, apoyándonos de igual manera en los análisis espectrofotométricos en UV e IR. Estableciendo un tiempo de duración de la reacción entre 3 a 3 1/2 horas a una temperatura aproximada entre 235-240°C.

La cuarta etapa consistente en la acidificación queda determinada por la terminación de formación de precipitado blanco (ác.p-hidroxibenzoico) al agregar ácido clorhídrico, el tiempo estimado 10-20 minutos.

#### 4.3 Descripción del procedimiento establecido .

Existen dos factores a considerar de los cuales ya hemos estado haciendo referencia ; el efecto de la temperatura es sin duda el más importante a considerar , sobre todo tratándose de la etapa de formación de la sal dipotásica del ácido p-hidroxibenzoico ; es decir la reacción de transposición intramolecular ó isomerización . Se ha encontrado que el intervalo óptimo para llevar la reacción será entre 230-240 °C ; enseguida interviene el segundo factor : el tiempo . Ya hemos hablado ampliamente sobre ello ; y en esta etapa se encontró que el tiempo adecuado para llevar la totalización de la reacción de " transposición " será de 3-3 1/2 horas. El efecto de la atmósfera será de una manera combinada en la cual se inyectará N<sub>2</sub> durante aproximadamente 30 minutos después de los cuales se aplicará vacío y viceversa hasta completar la reacción . Ya que durante el calentamiento posterior se empiezan a formar vapores de fenol , el cual es fácilmente oxidable a elevadas temperaturas , se trata entonces de evitar cualquier efecto oxidante ( presencia de N<sub>2</sub> ) y eliminar la mayor cantidad de vapores residuales de fenol ( aplicación de vacío ) . Esta combinación resulta en una eficiente eliminación de fenol y mayor pureza del producto .

En la primera etapa que abarca el mezclado entre el ac.salicílico y el carbonato de potasio , se empleará una cantidad de agua mínima , pero suficiente para asegurar la reacción completa entre todos los reactivos y dar lugar a la formación del salicilato de potasio , reacción que se puede completar calentando ligeramente la mezcla a 70 °C , durante un periodo de tiempo entre 1 a 1 1/2 horas . La evaporación y secado varían dependiendo del sistema ó equipo empleado ; esta operación no deberá ser mayor de 3 horas . El por ciento de humedad del salicilato de potasio deberá fluctuar entre 5-6% de humedad de acuerdo al método de determinación de humedad de Karl-Fischer[42] .

Las etapas posteriores : acidificación con HCl concentrado no requiere ninguna atención especial , dicha operación se realiza a condiciones de temperatura entre 60-70 °C , durante aproximadamente 30 minutos . Posteriormente es agregada la cantidad de agua suficiente y se continua el calentamiento al punto de ebullición del agua para facilitar la purificación con carbón activado esta operación se lleva a cabo en un tiempo de 2 horas el producto así obtenido seco ácido p-hidroxibenzoico representa un 80 % de rendimiento en base al ácido salicílico alimentado considerando la relación estequiométrica <sup>1</sup> . Con un grado de pureza del 99 % , punto de fusión 214 °C

<sup>1</sup> Experimentalmente se encontró una relación de reactivo (ác.salicílico) a producto (ác.p-hidroxibenzoico) de 2:1 .

#### 4.4 Observaciones y recomendaciones

Todo el desarrollo experimental requirió de constantes modificaciones hasta lograr los mejores resultados posibles. Durante este periodo se encontraron diferentes tropiezos que fueron en gran medida solucionados y hasta técnicamente mejorados. Estos "tropiezos" han dado lugar a ciertas estrategias para hacer el trabajo funcional y evitar pérdida de tiempo innecesario y realmente valioso hablando sobre todo en la futura proyección del mismo. Esta información generalmente se encuentra oculta ó es evitada con el simple propósito de no dar acceso directo a un determinado procedimiento con perspectivas de manifestación a nivel industrial, lo cual es razonable. Sin embargo el lograr cierta interdependencia, aplicando un procedimiento implica propuestas que van surgiendo durante la combinación precisa de ciertos elementos, variables y hasta corazonadas ( desde luego fundamentadas ) en el trabajo experimental; muchas veces es necesaria no simplemente adoptar determinada información técnica sino adaptarla a las necesidades que prevalezcan hacia una óptima solución que opere.

Consideremos la primera fase del procedimiento experimental. Aquí la mezcla se realizó empleando una cantidad de agua realmente menor, ello hace disminuir en forma considerable el procedimiento de evaporación y el secado; es decir agiliza la formación del salicilato de potasio el cual será alimentado posteriormente al reactor. También durante la operación de mezclado resulta conveniente, primero mezclar los dos sólidos ( ácido salicílico y carbonato de potasio ) y luego agregar en forma lenta el agua, de otra manera resultará de una reacción muy "burbujeante" y salpicante ( liberación de  $CO_2$  ). La razón de agregar un exceso del carbonato es evitar en lo posible que la masa de reacción aumente mucho su volumen, además que aseguramos que todo el ácido salicílico halla reaccionado.

Resulta también a consideración el tamaño de sólido que ha de ser introducido al reactor una vez que este seco, ya que la reacción de transposición se realiza en fase sólida, y el sólido puede ser fácilmente convertido en polvo muy fino ( casi como talco ) es conveniente convertir el sólido en pequeños trozos y no en polvo, ya que al aplicar el vacío para extraer el fenol, el producto lo acompaña lo cual representa pérdidas de producto y tiempo en mantenimiento.

Durante la reacción de transposición intramolecular el problema principal consiste en la eliminación del fenol . En este punto hay que ser muy cuidadosos ya que el fenol puede enfriarse rápidamente , bloqueando completamente los conductos de escape , lo cual entorpece el seguimiento de la reacción y puede ocasionar accidentes , es recomendable por tanto mantener los ductos de escape calientes para evitar puntos frios que fomenten la solidificación del fenol .

El fenol que se recupere de los conductos de escape deberá ser guardado en recipientes de color ámbar para evitar que se colorea con el efecto de la luz .

Es recomendable el tratar de trabajar con equipos que empleen como medio de calentamiento resistencias de cualquier tipo y no aquellos con sistemas de calentamiento con aceites ; por las siguientes razones : el intervalo de temperatura a trabajar está entre los 230-240°C . Pocos aceites pueden proporcionar la carga térmica sin que produzcan sustancias tóxicas ó se descomongan .

La acidificación es recomendable realizaria en caliente , entre 60-70 °C , para facilitar el procedimiento posterior de purificación , asegurando el valor del pH (aproximadamente 2-3) ; también hay que adicionar el ácido clorhídrico concentrado lentamente ya que ocurre formación de espuma resultando un volumen considerable de reacción y consecuentemente posibles derrames .

La purificación puede ser realizada inmediatamente después de que el ácido p-hidroxibenzoico se halla formado completamente , calentando a ebullición y agregando la cantidad suficiente de agua hasta lograr la disolución total del producto : en este momento se puede agregar el carbón activado y filtrar en caliente es importante no dejar de calentar la solución a filtrar para evitar la cristalización del producto .

La solución filtrada presenta una coloración amarilla muy clara ó en ocasiones transparente ; es bueno evaporar hasta un 60 % la cantidad de agua y entonces efectuar la recristalización y lavado posteriores .

Las aguas madres pueden ser evaporadas aún mas para recuperar el producto que halla permanecido en está y la sal de cloruro de potasio .



---

## V PROPUESTA DEL PROCESO DE FABRICACION

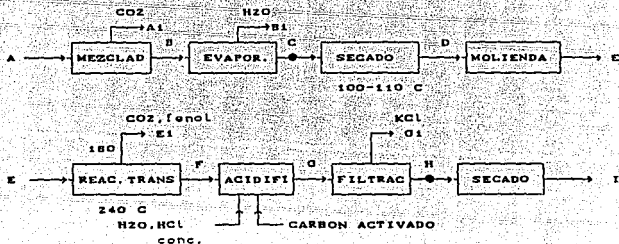
---

## V. PROPUESTA DEL PROCESO DE FABRICACION .

### 5.1 Descripción del proceso .

El seguimiento de cada una de las etapas del método de obtención estudiado contempla el siguiente diagrama de bloques del proceso .

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO



Se presenta en forma muy simple cada operación , empezando con la operación de mezclado de los reactivos en estado semi-sólido , en esta etapa la modificación más importante consiste en el empleo de una cantidad de agua mínima mínima pero suficiente para asegurar que la reacción sea completa ya que no se trata de un simple mezclado ya que aquí interaccionar el ac.salicílico con el carbonato de potasio y especialmente al agregar agua ocurre una reacción de sustitución de tipo exotérmico en la cual se forma la sal potásica del ácido salicílico , en esta etapa es de extrema importancia lograr una agitación perfecta .

La siguiente operación consiste en la evaporación de la mezcla hasta eliminar la máxima cantidad de agua , se obtiene una pasta la cual es secada ( contenido de agua de alrededor de 5.8% peso de acuerdo al método de Karl Fisher ) .

Posteriormente la masa es molida en pequeños trozos en la operación de molienda .

La siguiente operación , es aquella en la cual se efectúa la reacción de transposición intramolecular , la cual es llevada a una temperatura de 240 °C , durante 3 hrs en atmósfera inerte .En esta etapa se libera CO<sub>2</sub> y fenol , éste último se recupera aplicando vacío hasta una cámara de enfriamiento . Se obtiene así la sal dipotásica del Ác.p-hidroxibenzoico .

CUADRO DE CORRIENTES DEL PROCESO METODO :Trasposición Intramolecular

CORRIENTE	COMPONENTE	PRESION	TEMPERATURA
A	Ac.salicílico K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> O	atmosférica	ambiente
B	Salicilato de potasio *	atmosférica	ambiente
C	*	atmosférica	100-110
D	*	atmosférica	110-120
E	Salicilato de Potasio	atmosférica	50-60
F	Sal dipotásica del APHB	atmosférica	60-80
G	APHB	atmosférica	100-110
H	APHB y KCl	atmosférica	110-115
I	APHB (1)	atmosférica	100-110

La siguiente operación consiste en la disolución de la sal del ácido en agua caliente y la acidificación con HCl concentrado , completada la reacción de acidificación , se lleva a efecto la purificación empleando carbón activado . Las siguientes operaciones consisten en la filtración ,

evaporación ,recristalización y lavado aquí se separa el KCl del producto final el  $\alpha$ -p-nidroxibenzoico <sup>1</sup>.

Las tablas que se muestran representan únicamente el material que participa en cada etapa como alimentación o salida de las mismas que de ninguna manera representa un proceso continuo sino más bien un procedimiento secuencial del proceso . Posteriormente indicaremos en forma más elaborada composiciones , componentes y condiciones de proceso en cada etapa y pseudocorrientes del proceso . La temperatura mostrada en el diagrama y tablas esta dada en °C .

Aunque en este trabajo no se manejan los procedimientos de aprovechamiento , reutilización de los servicios auxiliares ( principalmente agua ), y purificación de subproductos ( KCl y Fenol ) podemos considerar por ejemplo en el caso de la recuperación de fenol un condensador que enfrie los vapores de salida en el proceso de reacción de transposición , los cuales aparecen a una temperatura dentro del reactor entre los 180-200°C ,con ayuda de una bomba de vacío que haga más eficiente su recuperación . En el caso del KCl simplemente se llevan las aguas de lavado del  $\alpha$ -p-hidroxibenzoico a evaporación para efectuar la cristalización de la sal , la cual posteriormente es filtrada y secada .

En la primera etapa , la cual consiste en la mezcla de Ácido salicílico ,carbonato de potasio y agua , se podrá llevar a efecto en un recipiente ( un tanque por ejemplo ) el cual este calculado para manejar el doble de volumen ( si se tratara de un recipiente atmosférico ) ya que el volumen de los reactivos se ve incrementado conforme se agrega el agua ,llegando a aumentar hasta en un 50 % de su volumen inicial dada la formación de CO<sub>2</sub> ; ahora bien si consideramos un recipiente cerrado deberá ser diseñado para trabajar a presión y contener el volumen formado . Puesto que se ha trabajado procurando la mínima cantidad de agua (1) . En la primera etapa de mezclado es necesario calentar el sistema alrededor de 70-80 °C y así "fundir" la mezcla para destruir los gránulos que no han sido homogeneizados ; esto podría implicar el adecuamiento de un sistema de calentamiento por ejemplo resistencias , vapor , ó algún aceite térmico ; cualquier decisión deberá considerar los siguientes puntos .

En las etapas posteriores podríamos utilizar este mismo equipo en un primer rango de temperaturas entre 100-110 °C , y otro posterior que comprende temperaturas entre 230-240 °C . Este primer rango consistente en

la evaporación del agua en forma óptima para minimizar los gastos y tiempo de reacción . En el segundo rango de temperaturas el tiempo de reacción ha quedado establecido en 3 horas aproximadamente , en este caso resulta inconveniente el uso de aceites como medio de calentamiento , como comprobamos en el uso de algunos de ellos (2) los cuales no proporcionaron la temperatura óptima en el intervalo de tiempo establecido ,sufriendo además problemas de descomposición y consecuentemente de contaminación ( formación de humos ) .

Cabe mencionar que no hemos considerado las etapas posteriores a la evaporación que son la cristalización , secado y molienda las cuales describiremos posteriormente .

Como podemos ver se pueden hacer muchas modificaciones más para buscar ahorros económicos ya que se trata principalmente de mejoras en cuanto al manejo de productos , perfeccionamiento de operaciones simples de mezclado , evaporación , cristalización operaciones que no tenderan a afectar a las condiciones previamente establecidas como óptimas y estudiadas en forma completa . Caso concreto de esta observación resultan las condiciones a las cuales es llevada la reacción de trasposición tales como temperatura , tiempo de reacción ,etc.

Una comparación del seguimiento de cada una de las etapas u operaciones del proceso de transposición intramolecular respecto a otros empleados en diversas situaciones tal como el empleado más comunmente a escala comercial el proceso de Kolbe-Schmitt resultaría interesante para establecer las diferencias a un nivel de tipo de operaciones y el subsecuente estudio económico .

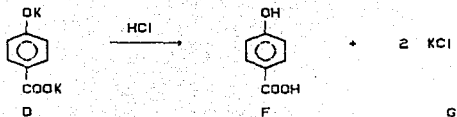
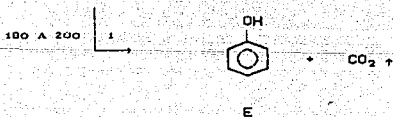
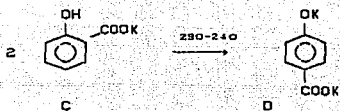
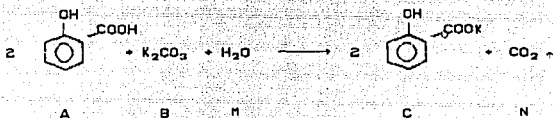
El uso de un equipo de uso múltiple , puede ser una alternativa viable considerando su aplicación en las operaciones de mezclado , evaporación , reacción de transposición , e incluso en la operación de acidificación . El equipo seleccionado deberá cubrir con la mayoría de las características particulares de cada operación , dichas características no implican mayores complicaciones en lo que sería la adecuación del equipo ; por ejemplo , el mezclado no requiere de una atmósfera inerte , ni de temperaturas tan elevadas ; por lo que el equipo deberá estar diseñado para trabajar bajo estas características propias de la reacción de transposición ; por otra parte la operación de acidificación requiere de un volumen mucho mayor al empleado en la reacción de transposición , por lo tanto , el equipo

seleccionado deberá cubrir esta característica . El empleo de un solo equipo llevará consigo una disminución en los costos de inversión .

- (1) La mínima cantidad de agua lleva consigo ahorro de la misma , y menor tiempo de evaporación lo cual reduce en forma sustancial el tiempo de proceso , en la práctica esta etapa resultaba la más consumidora en tiempo , aunque no se contaba con los equipos adecuados para realizar esta operación
- (2) Los acetos empleados del tipo Dov Therm , Mobil .

## 5.2 BALANCES DE MATERIA Y ENERGIA .

Tomando como base 1 Kg de ácido salicílico podemos establecer el siguiente balance de materia para cada uno de los componentes del sistema reaccionante :



Nota: El esquema de reacciones presentado , refleja el comportamiento del sistema durante el desarrollo experimental .

- Donde
- A : ácido salicílico
  - B: carbonato de potasio
  - C: salicilato de potasio
  - D: sal dipotásica del ác.p-hidroxibenzoico
  - E: fenol
  - F: ác.p-hidroxibenzoico
  - G: cloruro de potasio .

El balance estequiométrico queda entonces de la siguiente manera :

$$1 \text{ Kg A} * \left( \frac{1 \text{ Kmol A}}{138 \text{ Kg A}} \right) = 7.2395 \text{ E-3 Kmol} = 7.234 \text{ moles A}$$

$$7.234 \text{ mol A} * \left( \frac{1 \text{ mol B}}{2 \text{ mol A}} \right) = 3.617 \text{ mol B}$$

$$3.617 \text{ mol B} * \left( \frac{138 \text{ g B}}{1 \text{ mol B}} \right) = 499.61 \text{ g B} \cong 500 \text{ g B}$$

Como ya hemos mencionado hemos recomendado un exceso del reactivo B ( carbonato de potasio ) de alrededor del 20 % ,para asegurar que todo el ácido salicílico reaccione y evitar además la formación de espuma en forma considerable (1) . de tal modo que tendríamos :

$$500 \text{ g B} * (1.2) = 600 \text{ g B}$$

$$3.617 \text{ mol B} * \left( \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol B}} \right) = 7.234 \text{ mol C}$$

$$7.234 \text{ mol C} * \left( \frac{176.22 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right) = 1274.775 \text{ g C}$$



$$7.234 \text{ mol C} * \left( \frac{1 \text{ mol D}}{2 \text{ mol C}} \right) = 3.617 \text{ mol D} = 3.617 \text{ mol E (20)}$$

$$3.617 \text{ mol D} * \left( \frac{214.31 \text{ g D}}{1 \text{ mol D}} \right) = 775.15927 \text{ g D} \cong 775.16 \text{ g D}$$

$$3.617 \text{ mol E} * \left( \frac{94.11 \text{ g E}}{1 \text{ mol E}} \right) = 340.3958 \text{ g E} \cong 340.4 \text{ g}$$

$$3.617 \text{ mol E} * \left( \frac{1 \text{ mol F}}{1 \text{ mol E}} \right) = 3.617 \text{ mol F}$$

$$3.617 \text{ mol F} * \left( \frac{138.13 \text{ g F}}{1 \text{ mol F}} \right) = 499.6162 \text{ g F} \cong 450 \text{ g}$$

TABLA 5.2 DE RESULTADOS DE BALANCES DE MATERIALES  
(BASE = 1 Kg ac.salicilico)

COMPUESTO	ASIGNACION	moles	Kg
AC. SALICILICO	A	7.24	1.0
CARBONATO DE K	B	3.62	0.6
SALICILATO DE K	C	7.24	0.775
SAL DIPOTASICA APHB	D	3.62	1.274
AC. p-HIDROXIBENZOICO	F	3.62	0.45
FENOL	E	3.62	0.34
CLORURO DE K	G	7.24	0.54
AC. CLORHIDRICO	-	25.0	0.91
AGUA	M	371.25	6.70
CARBON ACTIVADO	-	-	0.06
NITROGENO	-	3.928E-2	5.5E-4
DIOXIDO DE CARBONO	N	3.62	0.159

K=POTASIO

De acuerdo ahora con los resultados experimentales podemos considerar los rendimientos obtenidos y establecer de una manera más real los balances de materia como podemos apreciar básicamente en las últimas etapas la cuantificación de los subproductos por ejemplo el fenol su rendimiento es muy bajo respecto al teórico (esto es discutido en los capítulos IV y VI); rendimientos aproximadamente de un 40 % ; en el caso del ácido p-hidroxibenzoico rendimientos respecto a la cantidad teórica que fluctúan entre un 75-80 % de rendimiento ; estas fluctuaciones son discutidas en los análisis de resultados presentados en el capítulo anterior .

Básicamente estas fluctuaciones en los rendimientos han sido determinadas de las diversas corridas experimentales siendo de extrema importancia incluirlas en los balances en general , aunque en algunos casos no fue posible cuantificar en forma precisa estas fluctuaciones en los rendimientos dadas las condiciones en que se desarrollaban , nos valimos de ciertos atributos para asegurar que en las etapas previas más concretamente en la etapa de formación del salicilato de potasio lograr una estimación precisa de la efectividad de la reacción (nota 1) .

Podemos observar que independientemente de lo pueden establecer los balances de materia , tomando como bases , rendimientos prácticamente del 100 % de obtención de productos . Ya en la práctica esto no es de ninguna manera válido ; es decir , las cantidades supuestas como teóricas no son representativas de la realidad experimental , todo ello como consecuencia afectará de manera directa a las relaciones reactivos-productos , y desde luego se verá reflejado en términos económicos .

Revisando la tabla 5.2 de datos tenemos lo siguiente :

Para el compuesto " C " tenemos 1.274 Kg

Para el compuesto " D " tenemos 0.775 Kg

1 El ácido salicílico es prácticamente insoluble en agua a temperatura ambiente , la cantidad de carbonato de potasio podría asegurar la totalidad de la reacción . El salicilato de potasio es muy soluble en agua en condiciones ambiente ; se observó que prácticamente no había señal de partículas insolubles ( ac.salicílico) en la etapa final del mezclado para producir el salicilato . Se realizaron también análisis espectrofotométricos con resultados igualmente positivos .

Para el compuesto " E " tenemos 0.340 Kg de los cuales experimentalmente reaccionan el 40 % , es decir tendríamos 0.136 Kg de E.

Para el compuesto " F " tenemos 0.45 Kg de los cuales experimentalmente reaccionan el 80 % , es decir tendríamos 0.36 Kg de F.

Los rendimientos aquí reportados en algunos casos podrán resultar poco alentadores ( véase por ejemplo el del fenol ) ello se debe fundamentalmente a las siguientes razones : el objetivo del desarrollo experimental en principio no contemplaba el aprovechamiento de descargas secundarias ó salidas de subproductos . es por ello que no se hizo énfasis en etapas posteriores que permitirían una mejor recuperación de estos subproductos , sin embargo hemos dado algunas recomendaciones más adelante para poder manejar en forma óptima estas etapas . Hemos de mencionar que se encuentra en procedimiento un estudio más detallado y profundo de cada etapa del proceso descrito en este trabajo en el cual resalta las propuestas de equipo , diseño , etc . y por supuesto optimización en general .

El fenol es un subproducto nada despreciable desde el punto de vista económico . pero indeseable si no se elimina de la etapa que hemos denominado de reacción de transposición intramolecular ( ó de isomerización ) , es por ello que en un principio se trató de eliminarlo a toda costa , sin embargo no se procuró recuperarlo en forma eficiente . De ahí que los rendimientos reportados no sean muy buenos .

De igual manera podemos mencionar el caso del cloruro de potasio , el cual realmente no ha sido cuantificado en forma constante salvo en las últimas corridas donde los aspectos económicos han empezado a tratar de aprovechar al máximo todo recurso que sea capaz de generar alguna "utilidad" . Ciertamente esta necesidad de reestablecer un balance con el mejor uso ó aprovechamiento de subproductos sugiere ciertas vías hacia una buena alternativa económica de un proceso determinado .

---

## VI FACTIBILIDAD ECONOMICA

---

## VI . FACTIBILIDAD ECONOMICA .

En la actualidad , donde todo parece indicar que el desarrollo industrial va a determinar el avance hacia una economía más sana en nuestro país sugiere en primer término el poder ser competitivos , ante la inminente intervención de productos internacionales ;el ser competitivos implica hacer las cosas bien desde el principio ,estar al tanto de todos los factores que puedan afectar nuestro progreso ,establecer los parametros que debemos contemplar para poder atacar los problemas , plantear alternativas resolutivas, ect.;pero todo ello está apoyado en los estudios preliminares que hagamos reflejados en terminos meramente económicos ,es decir contar con dispositivos que nos ayuden a seleccionar un proyecto o una serie de ellos ; dichos mecanismos resultan de aplicar técnicas contables .Como asegurar que la INVERSION a un determinado proyecto es realmente la indicada ,que factibilidad y seguridad tengo de mantenerme en el margen de utilidades ,y de podrá recuperar la inversión original,y en cuanto tiempo.Son algunas inquietudes aceptables que cualquier inversionista tendrá en mente antes de arriesgar su capital en cualquier proyecto ;por ello daremos a continuación un ejemplo de los procedimientos de evaluación de un proyecto que en este capítulo se trata de estudiar esta factibilidad de la producción del ácido p-hidroxibenzoico , sin embargo dado que un gran porcentaje de la producción de este ácido puede ser utilizado en la producción de los parabenos dada la gran importancia que representan en el mercado de conservadores , se ha ampliado la evaluación hasta la producción de éstos , aunque de una manera más general y simple , con el objetivo unicamente de establecer una mayor visión de la proyección del producto , es decir el ácido p-hidroxibenzoico .Recurriendo de los principales elementos que nos permitan efectuar dichas evaluaciones en una forma meramente descriptiva y comparativa en términos económicos .

Cada vez se han desarrollado técnicas de evaluación más atinadas a problemas específicos en cuanto a saber si un proyecto cualquiera puede ser o no factible y la incertidumbre puede ser menos inquietante por otra parte si se utilizan en combinación varios metodos como suele suceder dependiendo claro de lo que realmente se desea lograr y el problema en específico ; aunque muchos de estos metodos son de facil aplicación no lo es del todo la interpretación que de ellos tomemos , es por ello que hay que tener una clara visión de lo que podrían representar dichos resultados dentro de nuestras decisiones .

## 6.1 ANTECEDENTES ECONOMICOS

Las razones fundamentalmente que hacen atractivo el tratar de desarrollar la propuesta de fabricación del ácido p-hidroxibenzoico contemplan :

No hay producción actualmente en México del Ácido p-hidroxibenzoico .

El proceso propuesto presenta una de las alternativas viables considerando su simplicidad en cuanto a funcionalidad y condiciones de operación relativamente deseables .

La gran demanda del producto para la elaboración de parabenos que presentan un alto valor comercial alrededor de tres veces el valor del ácido .

Ahora con la posible apertura comercial se apetece contribuir en forma plena en el desarrollo de una tecnología autónoma y eficiente .

Es preciso aclarar que se ha contado con ciertos antecedentes de estudio de Mercado que han facilitado el desarrollo de las diversas técnicas de evaluación del proyecto , presentamos a continuación esta información actualizándola en los casos que así han sido requeridos.

En la tabla 6.1 , se muestran los volúmenes del ácido p-hidroxibenzoico en Kg correspondientes al periodo del año de 1986-90 y su valor comercial .

Algunas de las empresas que fabrican o comercializan el ácido p-hidroxibenzoico y sus esteres en Estados Unidos se dan en el Apéndice .

TABLA 6.1 VOLUMENES DE IMPORTACIONES GLOBALES \*

Año	VOLUMEN (kg)	VALOR COMERCIAL (\$)	VALOR UNITARIO
1986	51220.7	162,868,252.5	3,179.735
1987	145943.0	626,521,331.7	4,292.918
1988	40334.0	278,000,000.0	7,254.64
1989	97619.5	901,799,179.1	9,237.9
1990	109813.5	1,043,403,952.0	9,501.6

\* REFERENCIA :ANUARIO ESTADISTICO DE COMERCIO EXT.EU.MEX.

Las empresas que ocupan el mayor porcentaje de estos volúmenes son principalmente Lanoquin S.A ; Salicilatos de México S.A ; Cia.Universal Ind. S.A .

Los precios de materia prima (tabla 6.2) al mayoreo dados por los fabricantes de las mismas referidas al año de 1991 , son :

MATERIA PRIMA	PRECIO
AC. SALICILICO	8090.0 \$/Kg
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3700.7 \$/Kg
HCl	405.82 \$/l (30%)
N <sub>2</sub>	7 \$/l

TABLA 6.2. VALOR COMERCIAL DE MATERIAS PRIMAS.

Como ya se ha mencionado . la producción del ácido p-hidroxibenzoico en México no existe . es por ello que se han establecido diferentes vías para obtener su valor en el mercado mexicano y así obtener información lo más real posible .

De acuerdo a la tabla 6.1 el valor unitario del ácido para 1990 fué de 4,500 \$ , considerando la inflación promedio anual <sup>1</sup> aproximadamente del 21% para 1991 , por lo que el precio del producto por kilogramo será aproximadamente 11401.92 \$ . Este precio no representa el valor del producto en el mercado nacional , sin embargo , representa una base para establecer el valor de competitividad del mismo .

El precio registrado en 1986 del producto en el mercado , tomando como base de compra 1000 Kg , es de 1200.00 \$/Kg y como reactivo analítico de 95312.00 \$/kg.

Se desarrollo una estimación del costo del producto considerando la inflación promedio anual en base ha información obtenida para el año de 1986 , estos resultados se presentan en la tabla 6.3 :

<sup>1</sup> REFERENCIA BANCO NACIONAL DE MEXICO .

### 6.1.1 Proyección de la demanda .

Como podemos ver existe una demanda más ó menos constante del Ácido p-hidroxibenzoico de acuerdo a los datos de volúmenes de importaciones registrados en los últimos años ; podemos predecir aún más estos datos y obtener una proyección de dicha demanda tal como mostramos en la tabla 6.1.2 ; ello nos puede dar una idea más general de lo que podría ser el consumo del ácido y poder plantear una base de cálculo que nos permita evaluar el proceso considerando las variables comunes manejadas en todo balance económico en su forma más elemental . Hemos considerado una base de 180 toneladas de producto producidas en un año , que serían las necesarias para cubrir la demanda del mismo por lo menos durante los próximos 10 años . Debemos mencionar que parte de esta demanda está en un gran porcentaje centrada en la producción de los ésteres del ácido p-hidroxibenzoico ; metil- , etil- , propil- , y butil- ésteres , los cuales como ya mencionamos tienen una amplia aplicación como preservadores de alimentos , cosméticos , aceites , etc .

Existen sin embargo otras consideraciones que vale la pena mencionar , resulta obvio que aunque la demanda del producto ácido p-hidroxibenzoico pueda ser estimada en una forma aceptable , de nada podrá servirnos los cálculos posteriores ya sea de diseño de los equipos si no hemos vigilado la disponibilidad de las materias primas , veamos por ejemplo que para producir 180 toneladas / año del ácido p-hidroxibenzoico necesitamos de 360 toneladas aproximadamente de ácido salicílico , por lo que habrá que asegurar dicho abastecimiento , recursos que se requieran para la producción estimada . En investigaciones que hemos llevado a cabo , se ha encontrado que existen en la actualidad dos empresas en México que fabrican el ácido salicílico : Dow Química Mexicana S.A . , y Salicilatos de México . Quizás el problema en cuanto a disponibilidad de materia prima sea en el caso del carbonato de potasio , ya que en México dichos productos derivados del potasio son escasos y en su mayoría son de importación , no obstante hay una empresa que lo fabrica : Liquid Carbonic de México , además de existir varios distribuidores .



La disponibilidad de estas materias primas en especial el ácido salicílico creemos no representa ningún problema debido a su gran demanda registrada y en el caso del carbonato de potasio tampoco dadas las nuevas disposiciones y aperturas comerciales .

TABLA G.1.2. DEMANDA DEL AC.p-HIDROXIBENZOICO .

Año	Volumen Kg	Precio US	PIB <sup>1</sup>
1982	49060.0	2.94	13164
1983	87950.0	3.246	13916
1984	85009.0	3.03	14897
1985	170862.0	2.675	15079
1986	51220.7	3.55	15087
1987	145948.0	2.39	15838
1988	90334.0	2.71	16493
1989	97619.0	3.71	17172
1990	109813.0	3.21	17704
1991	109433.7		
1992	113092.9		
1993	117441.1		
1994	122726.3		
1995	129032.2		
1996	136456.8		
1997	145113.8		
1998	155133.6		
1999	166666.6		
2000	179883.1		

<sup>1</sup> PIB (millones de pesos) fuente sistema de cuentas Nacionales INEGI

Aunque existen varios métodos para poder estimar la demanda de un producto en un cierto periodo de tiempo de acuerdo a su comportamiento en años anteriores, hemos recurrido al método de regresión múltiple considerando las fluctuaciones observadas de costo del producto y su demanda. Así se establece la demanda del apha como una función del producto interno bruto (PIB) de la industria química básica, el precio del mismo y el periodo o año de referencia.

La demanda ( $D_n$ ) del apha puede expresarse entonces como:

$$D_n = f(p, PIB, t) \quad \text{donde:}$$

$p$  = precio del ácido en el periodo  $n$

$PIB$  = producto interno bruto

$t$  = periodo de tiempo  $n$

Efectuando diversas pruebas con diferentes modelos de ecuaciones linealizadas se encontró la siguiente ecuación de regresión:

$$LCON = -58.66 + 6.73 LPIB - 0.74 LPRE - 0.18 t + 0.29 \Delta LCON \dots (1)$$

donde:

$LCON$  = logaritmo natural del consumo

$LPIB$  = " del PIB.

$LPRE$  = " del precio

$\Delta LCON = LCON(n) - LCON(n-1)$

Las constantes numéricas de la ecuación 1 se obtienen al resolver el sistema de ecuaciones de acuerdo al método de regresión múltiple. Para hacer estimaciones a futuro se consideró la siguiente matriz de combinación:

	PIB1	PIB2
pre1	pre1,PIB1	pre1,PIB2
pre2	pre2,PIB1	pre2,PIB2

TABLA 5.1.2 b  
Matriz para combinación de datos.

Donde pre1 y pre2 son los precios del ácido considerando una variación anual de  $\pm 10\%$  y PIB1, PIB2 con una variación del 2.5 y 3.5% respectivamente.

Aplicando cada juego de datos de la tabla 6.1.2.b a la ecuación 1 se obtiene la demanda promedio para cualquier periodo "n", como se muestra en la tabla 6.1.2 c. Este método si bien resulta un tanto complejo dado la gran cantidad de cálculos que hay que efectuar, produce resultados más acordes a la realidad.

Con los datos de la tabla 6.1.2 c formamos la figura 6.1.2 que se presenta abajo.

### PROYECCION DE LA DEMANDA Ac.p-hidroxi benzolco

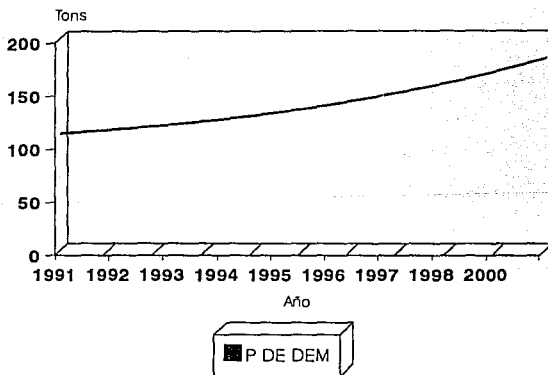


fig 6.1.2

### 6.1.2 Prefactibilidad Económica del Proceso .

En los siguientes cuadros ( 6.1.3 a y 6.1.3 b ) se muestran en forma global los consumos de entradas de reactivos y servicios en las relaciones convenientes en las bases de cálculo consideradas ; de igual manera los insumos obtenidos durante las etapas finales también globalizadas que hemos llamado "salidas" ; de una manera un tanto preliminar tratamos de establecer esta relación que nos permite hacer una primera evaluación económica . Consideremos las cantidades totalizadas como A y B ; si resolvemos una pequeña operación ( una resta de " entradas " y " salidas " , encontraremos que apenas se tiene un pequeño margen de utilidad una vez cubiertos los gastos básicos ( de materias primas y servicios en cada etapa del proceso ) . De manera que resulta un tanto arriesgado trabajar con esta relación sobre todo si surgen imprevistos como analizaremos más adelante . Sin embargo el seguimiento del proceso hacia la producción de los parabenos , puede resultar una alternativa adecuada y obtener resultados más favorables .

ENTRADAS	moles	Kg	\$/Kg	\$
AC. SALICILICO	7.2305	1.0	7000.0	7000.0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9.6107	0.6	8278.0	1066.8
H <sub>2</sub> O	371.25	6.6825	1.1	7.35
N <sub>2</sub>	98.69	0.470	7.0*	1191.21
HCL	25.94	0.9124	510.0	465.324
CARBON ACTIVADO		0.06	5519.0	330.78
TOTAL A				10961.464

CUADRO 6.1.3 a ENTRADAS DE MATERIA Y COSTO PROCESO APFB .

\* \$/l

SALIDAS	moles	Kg	\$/Kg	\$
AC. p-HIDROXIBENZ.	3.6197	0.5	11401.92	5700.5
FENOL	3.6197	0.94	6500.0	2211.68
NCL	7.2395	0.5397	950.0	512.715
TOTAL B				8424.89

CUADRO 6.1.3b SALIDAS DE MATERIA Y COSTOS PROCESO APHB .

Evidentemente existe un margen no muy amplio entre lo que se podría considerar una primera evaluación de prefactibilidad hasta ahora para el ácido p-hidroxibenzoico , resulta claro que este margen no representa de ninguna manera seguridad para cualquier inversionista , veamos lo que sucede con los parabenos en forma ilustrativa ( no tan formal ).

La producción de los parabenos requiere de dos sustancias fundamentales : el ácido p-hidroxibenzoico y un alcohol ( metílico, etílico, propílico y butílico principalmente ) , en una relación equimolar para producir el éster derivado y agua .

Al igual como sucede con el ac.p-hidroxibenzoico , los parabenos son productos de importación , lo cual resulta una alternativa también atractiva consideremos por el momento el p-hidroxibenzoato de metilo (PHM) ó éster metílico del ácido p-hidroxibenzoico .

ENTRADAS	moles	Kg	\$/Kg	\$
AC. p-HIDROXIBENZ.	3.6197	0.5	11401.92	5700.5
ALCOHOL	3.6197	0.11945	850.00*	112.81
TOTAL		0.61945		5813.31
SALIDAS				
PARABENO	3.6197	0.55	110292.00	60660.6
TOTAL		0.55		60660.6

TABLA 6.1.4. ENTRADAS. SALIDAS DE MATERIA Y COSTOS PROCESO PHM'.

\* t.l

Como se puede observar existe un amplio margen de más de 10 veces ( 1000% ) de las entradas , es decir que representan un total en costos de 5,700.5 \$ y las salidas que corresponden a 50660.6 \$ . Aunque estos balances resultan un tanto preliminares , dado que no se han considerado los costos diversos implicados en el proceso global , resulta bastante alentador encontrarnos con estos márgenes tan favorables en el inicio cualquier evaluación económica .

## 6.2 EVALUACION ECONOMICA DEL PROCESO .

Retomando los resultados obtenidos en los balances de materia descritos en forma previa , y como hemos podido observar en la demanda calculada para los últimos años , se puede sugerir que la demanda del ácido p-hidroxibenzoico dentro de 10 años será de aproximadamente 179883.1 toneladas/año . Tomando como referencia esta consideración se partira de 180 toneladas/año , como base de los cálculos y evaluaciones posteriores . Cabe mencionar que en un primer punto que la capacidad de la planta puede verse afectada por otros factores , los cuales como hemos podido veer resultan poco adversos , no perdamos de vista que el principal objetivo no contempla el estudio detallado económico , pero trataremos de aportar la información lo más real con los datos más frescos ya sea por diferentes fuentes ( anuarios , artículos y personas con experiencia amplia en el tema ) . El rango de confiabilidad de los datos que durante el transcurso de la evaluación presentaremos en algunos casos puede resultar muy incierto sobre todo aquellos en los cuales se ha buscado información de artículos extranjeros , en los cuales quizás una extrapolación hacia las necesidades nacionales no sea del todo representativa sin embargo dada la dificultad de encontrar datos más específicos sobre todo a lo que a equipos de proceso se refiere no ha quedado más remedio . Por otra parte los métodos utilizados en las diferentes etapas de la evaluación podrán traer cierta incertidumbre , que desde luego para los fines que nos hemos planteado no afectan en forma sustancial nuestros resultados .

BASE : 180 toneladas/año APHB

De tal manera podremos calcular los costos de producción si consideramos que el año descontando días feriados , vacaciones y descansos es de aproximadamente 250 días lo que significaría 250 turnos/año ó un turno por día .

De esta manera tendremos :

$$\frac{180 \text{ ton}}{\text{año}} * \frac{1 \text{ año}}{250 \text{ días}} = 0.72 \text{ ton/día} = 720 \text{ Kg/día APHB}$$

$$\frac{720 \text{ Kg}}{\text{día}} * \frac{1 \text{ Kgmol}}{138.13 \text{ Kg}} = 5.2125 \text{ Kgmol/día APHB}$$

$$2 \text{ Kgmol Ac.salicílico} = 1 \text{ Kgmol Ac.p-hidroxibenzoico ( 100 \% )}$$

La mayor eficiencia alcanzada en el desarrollo experimental fué de alrededor del 80 % por lo que tendremos :

$$\frac{5.21 \text{ Kgmol}}{\text{día}} * 0.8 = 4.17 \text{ Kgmol /día APHB}$$

El deficit se puede recuperar ya que si consideramos que en un turno de 8 horas en realidad se puede obtener el doble del producto trabajando con las cargas y haciendo el proceso en forma semicontinua<sup>4</sup>. no habrá ningún problema para cumplir con la producción en la forma especificada , cabe mencionar que la producción puede verse incrementada en un 100 % simplemente optimizando los tiempos de descarga/carga de reactivos y productos ó aumentando el numero de jornadas por día , para una capacidad de equipo fija , los costos se verían afectados en cuanto al personal empleado y gastos de servicios fundamentalmente , como veremos más adelante con más detalle .

Así se hace necesario considerar para los cálculos posteriores el rendimiento para convertir las materias primas a producto principal , veamos : para el ácido salicílico :

$$2 \text{ Kgmol Ac.salicílico} = 1 \text{ Kgmol Ac.p-hidroxibenzoico ( 80 \% )}$$

$$\frac{5.21 \text{ Kgmol}}{\text{día}} * \frac{2.0}{0.8} = 13.03 \text{ Kgmol /día Ac.Sal.}$$
$$= 1800 \text{ Kg / día Ac.Sal.}$$



Para el carbonato de potasio :

$$1 \text{ (20 \% exceso) Kg/mol } K_2CO_3 = 0.8 \text{ Kg/mol Ac.p-hidroxibenzoico}$$

$$\frac{5.21 \text{ Kg/mol}}{\text{dia}} \times \frac{1.2}{0.8} = 7.82 \text{ Kg/mol / dia } K_2CO_3$$

$$= 1198 \text{ Kg / dia } K_2CO_3 .$$

La cantidad de agua en la primera etapa del proceso (mezclado) se ha logrado disminuir hasta un 50 % , es decir :

$$1003.96 \text{ Kg } H_2O = 55.77 \text{ Kg/mol } H_2O$$

$$= 1204.75 \text{ Kg / dia } H_2O \quad (80\% \text{ eficiencia})$$

En las etapas posteriores en las cuales se involucra principalmente la purificación y recuperación de subproductos la cantidad de agua utilizada en promedio fué de :

$$8604.86 \text{ Kg } H_2O = 478.05 \text{ Kg/mol } H_2O$$

$$= 10325.8 \text{ Kg / dia } H_2O$$

(80 % eficiencia)

La cantidad de agua total será :

$$11530.6 \text{ Kg / dia } H_2O$$

La cantidad de nitrógeno a utilizar varía mucho de acuerdo a las condiciones que se desee operar <sup>2</sup>, en nuestro proceso encontramos que la cantidad óptima a trabajar en promedio es :

Considerando el volumen efectivo ocupado por los gases (N<sub>2</sub>) , la presión en el reactor tendremos :

$$V \text{ efectivo} = V \text{ reactor} - V \text{ materia}$$

$$V \text{ reactor} \cong 18445.86 \text{ l}$$

$$V \text{ materia} \cong 14189.13 \text{ l}$$

$$V \text{ efectivo} = 4256.73 \text{ l}$$

Utilizando la expresión  $N_2 = PV/RT$

donde  $N_2 = \text{gmol } N_2$  ;

$P = 3 \text{ atm}$

$T = 240 \text{ }^\circ\text{C} = 513.15 \text{ }^\circ\text{K}$

entonces  $N_2 = 303.5 \text{ gmol} = 4248.8 \text{ g} = 4.249 \text{ Kg}$

$= 4.25 \text{ Kg} / \text{día } N_2$

Para el HCl se tendrá :

$1313.85 \text{ Kg HCl} = 36 \text{ Kmol HCl}$

$= 1576.83 \text{ Kg} / \text{día HCl}$

(considerando 80% efica)

Carbón activado

$86.4 \text{ Kg/día carbón activado} = 103.7 \text{ Kg/día carbón activado}$

(considerando 80% efica)

Calculemos ahora el calor requerido para efectuar la evaporación en las etapas posteriores al mezclado y purificación son :

A una  $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $212 \text{ }^\circ\text{F}$ )  $\Delta H_{\text{vap}} = 539.067 \text{ cal/g}$

$Q = m \times \Delta H_{\text{vap}}$  donde  $m = \text{masa total de agua Kg/día}$

$Q = \text{calor para evaporación cal/día}$

$Q = 6,215,765,950 \text{ cal} / \text{día} = 7222.124 \text{ kw-hr} / \text{día}$

2 La cantidad de  $N_2$  ha sido calculada durante la etapa de transposición intramolecular, considerando los mejores resultados obtenidos en cuanto a pureza, rendimiento, etc. para ello se consideró la temperatura, presión en el reactor, durante un tiempo determinado.

6.2.1.a Estimación del costo del equipo por el método de índices de precios .

Consideremos los volúmenes en las principales etapas del proceso :

Etapas de acidificación :

Volumen total: 14187.13 l

18445.86 l (considerando 70% capacidad del tanque)

4872.898 gal.

En la siguiente tabla se da una relación de las capacidades de ésta etapa del proceso , y su costo aproximado al tipo de material específico <sup>1</sup>

TABLA 6.2 RESUMEN DE CAPACIDADES (1)

ETAPA	CAPACIDAD (Gal./l)	COSTO (\$+3)	TIPO DE MATERIAL	CAPAC.RECOMEND.
3	4873.0 / 18445.86	4.0 (2)	stainl-steel	5000 gal

Para actualizar los costos del equipo se pueden emplear los índices de Marshall & Swift <sup>2</sup> empleando la siguiente fórmula [36] :

$$\text{costo del equipo (a)} = \text{costo del equipo (b)} \left( \frac{M \ \& \ S \ (a)}{M \ \& \ S \ (p)} \right) \left( \frac{CAP \ (a)}{CAP \ (p)} \right)^{0.6}$$

donde (a): representa el dato ó valor deseado

(b): representa el valor ó dato en un tiempo anterior .

M & S es el índice de Marshall & Swift , para nuestro caso serán :

1971 : 311

1991 : 925.9

1. Lawrence D. Epstein, "Cost of Standard-Sized Reactors and Storage Tanks", Cost of Process Equipment and other items, McGraw Hill 1972  
 2. Estos en dólares.

3. Los índices de Marshall & Swift son comunmente encontrados en la revista Chemical Engineering .

Las capacidades en nuestro caso no varían con el tiempo por lo que el último término de la ecuación valdrá la unidad. De esta manera el costo de los equipos para cada una de las etapas del proceso será :

$$\text{Etapa: } 3 \quad 4 \quad \left( \frac{925.9}{311} \right) = 11,908.7 \text{ u.s.d. (35,726,040 \$)}$$

**total : 35,726,040.0 \$**

considerando un 40% de instalación : 14,209,416.0 \$

considerando un 30% de instrumentación: 10,717,812.0 \$

**Total : 60,734,268 \$**

considerando un 8% en mantenimiento : 64,308,872.0 \$

## 6.2.2 Estimación de la Inversión hacia la producción del parabeno .

La estimación de la inversión comprende una serie de elementos que podemos clasificar como costos y beneficios .

Dentro de los costos tenemos :

Costos de equipos : Básicamente consideraremos equipo de proceso

Costos de producción : Los costos de materia prima, servicios , mantenimiento , salarios de obreros y supervisores .

Gastos administrativos y de ventas: Salarios a personal administrativo , renta del inmueble , etc.

Inversión Permanente ó Fija : Estará dada por el costo del equipo , instalación e instrumentación del mismo .

Dentro de los beneficios tenemos :

Ventas brutas: Es el del producto en un periodo de tiempo determinado .

En nuestro caso las ventas brutas serán igual a las cuentas por cobrar .

Para obtener la Inversión total del proceso es necesario determinar los siguientes conceptos :

Efectivo : Es el dinero disponible para cubrir los costos de producción , los gastos administrativos y de ventas .

Materia prima en almacén : Es conveniente asegurar el abastecimiento de materia prima , ello implica un cierto gasto , puede ser manejado por quincena . (inventario) .

Producto terminado: De igual manera podremos disponer de producto terminado por quincena en almacén . (inventario producto terminado).

Cuentas por cobrar: Aquí se considerarán como las ventas brutas .

Cuentas por pagar: Adeudos por concepto de pagos diversos (materia prima etc.).

Capital de trabajo: Es el patrimonio que necesitan las empresas para atender las operaciones de producción , distribución de bienes y servicios .

**Cálculo de Costos .**

Para 1991 Los Costos de Producción estarán dados por :

■ Costo de Materia prima y servicios .

-Ac.salicilico	2,624,998,238.0
-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	818,024,700.4
-Metanol	44,697,354.0
-HCl	167,516,618.8
-N <sub>2</sub>	2,692,135.3
-carbón activado	129,910,175.0
-Energía eléctrica	180,553,100.0
-Agua	3,170,914.0
-Mantenimiento	87,778,872.0
-Supervisor	20,474,220.0
-Obreros	9,396,000.0

**Total Costos Producción \$ 4,089,212,327**

■ Gastos Administrativos y de ventas.<sup>1</sup>

-Secretaria (3)	23,400,000.0
-Personal calificado (2)	23,400,000.0
-Renta	10,125,000.0
-Otros	66,553,500.0

**Total Gastos**

**Administrativos y ventas \$ 123,478,500.0**

El Capital de Trabajo estará dado por :

■ El efectivo , considerando 12 meses de trabajo tendremos :

Efectivo =  $4,089,212,327 / 12 = \$ 340,767,693.9$

**Total A = \$ 340,767,693.9**

■ **Materias primas en almacén:**

Para 1991 se tomará un promedio de 15 días en el almacén:  
Costo de producción.

-Ac.salicilico	2,624,998,238.0
-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	818,024,700.4
-Metanol	44,697,188.8
-HCl	167,516,618.8
-N <sub>2</sub>	2,692,140.4
-carbón activado	129,910,175.0
<b>Subtotal</b>	<b>\$ 3,787,839,221.0</b>

Materias primas en almacén por quincena serán ;  
3,787,839,221/24 = \$ 157,826,634.2

**Total B = \$ 157,826,634.2**

■ **Producto terminado:**

Para 1991 se tomará un promedio de 15 días de  
producto terminado en el almacén :

-Parabeno	27,307,510,310.0
-Fenol	597,853,652.5
-KCl	230,425,378.0
<b>Subtotal</b>	<b>\$ 28,135,789,340.5</b>

Ventas brutas en 1991 = \$ 28,135,789,340.5

Al igual que en las materias primas:

Producto terminado en almacén =

28,135,789,340/24 = \$ 1,172,324,556.0

**Total C = \$ 1,172,324,556**

■ Cuentas por cobrar :

Se dará un crédito de 15 días, por lo que para 1991 las cuentas por cobrar serán igual que el producto terminado en almacén de:

Total D = \$ 1,172,324,598.0

■ Cuentas por pagar : (-) NINGUNA

Capital de Trabajo = A+B+C+D-Cuentas por pagar

Capital de trabajo = 2,843,243,440 \$

La inversión total estará dada por :

Inversión total = Inversión permanente + Capital de Trabajo .

La inversión permanente<sup>2</sup> = 60,734,268.0 \$

Considerando cada uno de éstos elementos se obtuvo que la inversión total aproximada para el proceso para la producción del metil parabeno sería de :

La Inversión total estará dada por la siguiente expresión :

Inversión total = Inversión permanente + Capital de trabajo.

Inversión TOTAL = 2,903,977,708 \$

Otros elementos que han sido manejados en la tabla 6.2.2 se describen a continuación :

*Inversión permanente = Inversión que se hace en los equipos de proceso ,bienes inmuebles ,medios de transporte ,etc.*

La depreciación es la pérdida de valor de las inversiones.

*Para edificios 20% anual.*

*Para equipo 10% anual.*

*Para transportes 5% anual.*



En nuestro caso será una depreciación al 10% anual debido a que la inversión es únicamente en equipos. El edificio se rentará y no se tendrá transporte.

*Utilidad bruta = Ventas brutas - Costo total (sin depreciación) - Depreciación.*

*El impuesto a pagar es del 42% de la utilidad bruta.*

*El reparto de utilidades es el 10% de la utilidad bruta.*

*Utilidad neta = Utilidad bruta - Impuestos - Reparto de utilidades.*

La Utilidad neta = Utilidad Bruta - Impuestos - Reparto de utilidades

Utilidad Neta = \$ 11, 481, 831, 410

1. Los gastos administrativos estarán dados por los salarios del personal administrativo y por la renta del inmueble. Además podemos considerar otros gastos necesarios para la venta del producto, promoción, distribución, etc.

Salarios:

Para las labores administrativas serán necesarios una secretaria y un personal calificado. Sus salarios tendrán un incremento del 40 % anual.

Para 1991 se tomaron los siguientes salarios:

Secretaria \$50,000/mes

Personal calificado \$975,000/mes

Por año el salario será:

Secretaria \$50,000 /mes

es decir: 50000\$/mes\*12 meses/año = \$ 7,000,000

Personal calificado \$975,000 /mes

es decir: 975000\$/mes\*12 meses/año = \$ 11,700,000

Para la renta del inmueble se consideró un incremento de 30 % anual.

Para 1991 será de 843,750 \$/mes

es decir 843750\*12 meses/año = \$10,125,000

2. La inversión permanente incluye también, el costo de instalación del equipo e instrumentación. Y se tomó como 40 % y 30 % respectivamente del costo del equipo.

### 6.2.3 Métodos de Evaluación Económica .

Para hacer una evaluación económica , se pueden emplear varios métodos de análisis , que en ocasiones es frecuente apoyarse en más de uno , para poder tomar una decisión . Por ejemplo :

1. Rentabilidad . Es la relación que existe entre la utilidad anual después de impuestos respecto a la inversión .

2. Período de pago . Es el tiempo para recuperar la inversión respecto a la utilidad , depreciación y amortización anual .

3. Flujo de efectivo . Es la historia del dinero de la empresa. Dicha historia se obtiene considerando la utilidad neta más la depreciación descontando la inversión permanente .

Algunos otros términos empleados para la evaluación :

Tasa de descuento es  $1/(1+i)^n$  en donde  $i$  es el índice de descuento y  $n$  es el número del año en cuestión . Es la tasa que se gana sobre el saldo no recuperado de una inversión de tal modo que el saldo al final de la propuesta sea cero .

El flujo de efectivo descontado es el producto de multiplicar el flujo de efectivo con el factor de descuento .

4. El punto de equilibrio . Cantidad de Producción en la cual se igualan los ingresos por venta y egresos .

En la tabla 6.2.2 se presenta en forma resumida y global todos los conceptos necesarios para efectuar las estimaciones convenientes .

La rentabilidad será entonces :

$$R = \frac{\text{UTILIDAD ANUAL DESPUES DE IMPUESTOS}^1}{\text{INVERSION TOTAL}}$$

La rentabilidad será igual a :

$$\text{Rentabilidad} = 514.53 \%$$

El tiempo para recuperar la inversión será :

$$\text{TRI} = \frac{\text{INVERSION TOTAL} - \text{CAPITAL DE TRABAJO} - \text{GASTOS PREOPERAC.}^2}{\text{UTILIDAD ANUAL DESPUES DE IMPUESTO} + \text{DEPRECIACION ANUAL} + \text{AMORTIZACION ANUAL}}$$

Entonces tendremos :

Tiempo para recuperar = 4.58 E-3 años = 1.64 días  
la inversión

A continuación ( tabla 6.2.2.a ) presentamos los flujos netos de efectivo para los "n" periodos establecidos , consecuentemente el cálculo del valor presente .

periodo	FNE	P/F	VALOR PRESENTE
0	8628279.7	1	8628279.7
1	19562882	0.6	11178761
2	37130548	0.33	12126878
3	70182037	0.19	13095191
4	132155915	0.11	14090760
5	248175695	0.060	15120599
6	425049454	0.035	16190695
7	800952574	0.02	17307297
8	0.102E+10	0.0114	18475132
9	0.208E+10	0.0065	19682880
10	63385186.6 *	0.004	234340.75
TOTAL :			146151008.4

\* inversión total-depreciación .

El cálculo del flujo neto de efectivo nos puede dar una idea de cuanto se puede recuperar de la inversión fija al finalizar el periodo .

Como se puede observar la suma del valor presente para cada periodo , representa una cifra positiva , lo cual indica que el proyecto no es rechazable .

Al igual que los otros indicadores como la rentabilidad , que es en verdad muy buena , como el tiempo de recuperación de la inversión que resultó muy corta , hacen pensar que ésta alternativa hacia la producción del parabeno es excelente , dadas las expectativas .

1. Tanto la utilidad , como la inversión se toman como el promedio durante los años fijados ( 10 años ) para efectuar los pronósticos .

2. En nuestro caso la amortización vale cero , y los gastos de preoperación tales como patentes , investigación de mercado , gastos de arranque no han sido estimados .

El punto de equilibrio, nos da el volumen de producción mínimo a partir del cual se obtienen utilidades comparando los costos fijos, con los variables de la siguiente manera:

Para 1991	miles de pesos
Gastos adm. y de ventas	123478.5
Depreciación	2616.4
$\Sigma$ Fijos	126094.9
Mat.Prima en Inventarios	157826.6
Prod.terminado en almacén	1172324.0
Impuestos	10046602.5
$\Sigma$ Variables	11376753.1

Matemáticamente tendremos:

$$\text{Precio} = \frac{\text{VENTAS}}{\text{PRODUCCION ANUAL}} = \frac{28135779}{582.123} = 48333$$

$$\text{Precio de Equilibrio} = \frac{\text{CF}}{1 - \frac{\text{CV}}{\text{ventas}}} = 211693.6$$

$$\text{Producción de equilibrio} = \frac{\text{CF}}{P - \frac{\text{CV}}{\text{ventas}}} = 2.60 \text{ Tons}$$

donde CF =  $\Sigma$  Fijos

CV =  $\Sigma$  Variables

P=precio

Esto tambien se puede hacer gráficamente , tal como lo vemos en la figura 6.2.3

Así de esta manera podemos determinar el volumen mínimo de producción , en función de los egresos e ingresos , en el cual es posible obtener utilidades . Se agrupan los costos variables y los fijos calculandose con una base de producción al 100 % de la capacidad instalada . Se grafican entonces los *egresos* trazando una línea paralela a las abscisas al nivel de los costos fijos ; después se parte del la ordenada de la línea horizontal y se traza una línea hasta el punto de *costos totales y producción anual* , la diferencia entre los costos totales y fijos daran los costos variables . Posteriormente se grafican los *ingresos* partiendo del origen hasta el punto de *producción anual y ventas* . El punto en el cual se interceptan la línea de ingresos con la de egresos se denomina el *punto de equilibrio* .

### Punto de Equilibrio

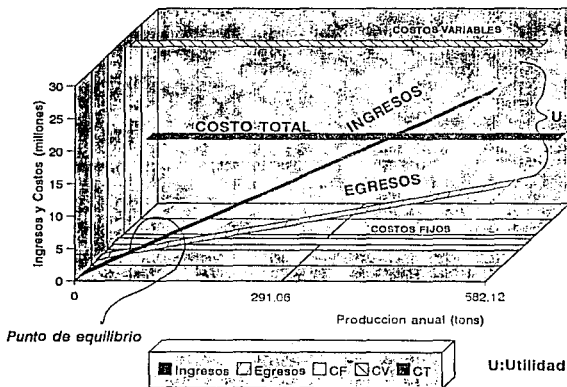


fig. 6.2.3

TABLA 6.22 EVALUACION ECONOMICA PERIODO 1991-2001 (MILES DE PESOS)

	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
VENTAS BRUTAS	28135770	51072375	60950761	17763954	30663290	606210291	.112E+10	.206E+10	.306E+10	.715E+10	.133E+11
COSTOS DE PRODUCCION	4082335.5	6321910.3	9000521.5	15462341	24311137	36322604	60932099	05760732	151712641	240570007	381813450
COSTOS ADM. Y VENTAS	123470.50	172660.00	242017.86	338825.00	474355.01	664097.01	929735.61	1301630.1	1622262.1	2951105.0	3571673.0
INVERSION PERMANENTE	00734258	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DEPRECIACION	2616.41	2616.41	2616.41	2616.41	2616.41	2616.41	2616.41	2616.41	2616.41	2616.41	2616.41
UTILIDAD BRUTA	23920448	45474979	85948005	161032171	303944290	569220873	.106E+10	.198E+10	.370E+10	.601E+10	.120E+11
IMPUESTO	10040508	10309491	36008414	67660512	127614002	239072767	447104378	835005570	.155E+10	.290E+10	.540E+10
REPARTO DE UTILIDADES	2392044.0	4547497.8	8594800.4	16183217	30394429	56922087	106543423	198010852	370803700	601260525	.120E+10
UTILIDAD NETA	11481815	21027990	41259330	77670442	145845250	273226019	510076432	954292001	.178E+10	.331E+10	.617E+10
EFFECTIVO	351059.50	541231.60	942378.20	1316703.0	2065497.7	3248066.7	5121806.2	8060280.1	12794577	20260907	32115428
MATERIA PRIMA	157827.60	248430.20	388117.30	61120.80	070734.40	1539404.0	2444350.7	3884555.7	6177317.4	9027961.7	15641434
PRODUCTO TERMINADO	117232.4	2165915.6	4002490.0	7401498.0	13693017	25342094	40918045	60882604	160932272	290155781	552484978
CUENTAS POR COBRAR	117232.4	2165915.6	4002490.0	7401498.0	13693017	25342094	40918045	60882604	160932272	290155781	552484978
CUENTAS POR PAGAR	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CAPITAL DE TRABAJO	2059595.3	5118093.1	6235475.0	16732881	30422225	55472549	101390527	167330044	340836430	626400431	.115E+10
INVERSION TOTAL	83987803	5118093.1	9239475.0	16732881	30422225	55472549	101390527	167330044	340836430	626400431	.115E+10
Δ CAPITAL DE TRABAJO	2059595.3	2205157.0	4116742.4	7407405.1	13689345	25050324	45026078	84339517	155097395	285953902	529326302
RENTA / INVERSION	10.00	420.44	440.70	464.23	470.40	482.54	503.92	513.78	522.32	520.70	536.09
FLUJO NETO EFECT.	6628270.7	10562032	37130548	70182037	12155015	248175005	465040454	869052574	.162E+10	.303E+10	.505E+10
PERIODO	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TASA DE DESCUENTO	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
FACTOR DE DESC.	1.00	0.57	0.33	0.19	0.11	0.06	0.03	0.02	0.01	0.005	.371E-2
FNE DESC.(V.P)	6628270.7	11179761	12428873	13005191	14000760	15120509	16100805	17307207	18475132	19682800	20895861

FNE DESC.(V.P)/FLUJO NETO EFECTIVO DESCONTADO (V.P)VALOR PRESENTE

---

---

## VII. CONCLUSIONES

---

---

## VII CONCLUSIONES

El desarrollo experimental requiere trece operaciones específicas para producir adecuadamente el ácido p-hidroxibenzoico, tal como lo hemos podido observar en los diagramas de bloques. Estas operaciones entre las que encontramos mezclado, evaporación, secado, cristalización, etc. pueden ser agrupadas en una sola etapa; proponemos un equipo en el cual se efectúen varias operaciones. Por ejemplo podremos hablar de un equipo que realice el mezclado, evaporación y secado. Esto ya ha sido probado en un prototipo del equipo con una carga de mezcla de aproximadamente 3 kg, con bastante éxito. Esta alternativa reduce el número de equipos especializados en una operación determinada y hace más simple la operación; además se ahorraría el tiempo utilizado en cargas y descargas de materia, y con ello se lograría un ahorro en cuanto a inversión en equipo.

Es importante reconocer que la etapa controlante del proceso es aquella en la cual se realiza la reacción de transposición intramolecular, con un tiempo aproximado de 3 horas. Las demás etapas quedan supeditadas a la eficiencia del equipo que se emplee.

### Ventajas del proceso desarrollado:

El desarrollo de cada una de las etapas en las que intervienen las diferentes reacciones no presentan ninguna complicación operacional, dada su simplicidad; por ejemplo la reacción entre el ácido salicílico, el carbonato de potasio y el agua, se efectúa a condiciones de presión y temperatura ambiente. La reacción de transposición aunque debe ocurrir a altas temperaturas 230-240 °C, una gran ventaja es que no requiere equipos diseñados para altas presiones.

El producto obtenido presenta una alta pureza comparable al reactivo analítico con los mínimos tratamientos de purificación, cuyo disolvente principal para efectuar la purificación es el agua; y técnicas muy simples.

Las principales desventajas son:

La relación entre el reactivo limitante alimentado (el ácido salicílico) respecto al producto final (el ácido p-hidroxibenzoico) no corresponde a una cantidad estequiométrica, es decir una relación de un mol de reactivo por mol de producto; sino que por cada mol de reactivo alimentado se obtiene experimentalmente medio mol APHB, lo cual dificilmente hace al proceso económicamente atractivo.



# ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Sobre el esquema de reacción ( mostrado en el capítulo 5.2 ) , encontramos que se presentan dos reacciones simultáneas a partir de la formación de la sal dipotásica del ácido salicílico en la reacción de transposición ; en ella se produce fenol en una relación no equimolar a una temperatura entre 180 a 200 ° C ; contrario a lo que se da en la literatura . Se encontraron rendimientos bajos de alrededor del 40 % , pese al esfuerzo por recuperar lo máximo posible de este subproducto , consecuentemente ésto afecta el margen de utilidades del proceso .

Resumiendo , aunque técnicamente el proceso presenta muchas ventajas sobre todo en las etapas de purificación , ya que el producto no presenta mezcla alguna con su similar el isómero orto ( ácido salicílico ) , obteniendo un producto de alta pureza , tal parece como lo han demostrado los resultados experimentales la relación de reactivo ácido salicílico/ácido p-hb resultó de 2:1 lo cual evidentemente resulta en una pobre productividad , aún considerando las ventas de subproductos ( fenol y KCl ) no es posible mantener un resultado positivo que pueda absorber al menos los costos de producción , cabe mencionar que el fenol presenta un bajo rendimiento dada su complicada recuperación <sup>1</sup>.

El desarrollo de el proceso para la fabricación del ácido p-hidroxibenzoico empleando el método de transposición intramolecular no es desde el punto de vista económico factible , ya que no existe un margen de utilidades , aun sin considerar todos los costos , es decir un balance simple entre la relación de materias primas y servicios ( agua , electricidad ) fundamentalmente muestra la imposibilidad de alguna perspectiva de factibilidad . No obstante el proceso puede dar lugar en forma intermedia a el desarrollo de una etapa posterior la cual implicaría la producción de los ésteres del ácido p-hidroxibenzoico , los metil-,etil-,propil- y butil parabenos . El consumo de estos es de gran importancia en las industrias de alimentos , cosméticos y farmacéuticos en general y su valor comercial es de cerca de 1000 veces más que el mismo ácido , puesto que los parabenos deben presentar especificaciones muy rigurosas .

La distribución de la producción del ácido p-hidroxibenzoico quedaría determinada en mayor proporción entre los metil- y propil- ésteres , siendo el etil- y butil- ésteres los de menor consumo . De ésta manera el margen de utilidades cubriría en forma completa cualesquiera de los gastos adicionales presentados durante la evaluación económica tal como va se ha visto en los

estudios económicos presentados en el capítulo 6 . Aunque el estudio económico fué basada únicamente en el éster metílico ( el carabeno con el valor comercial más bajo) , cabe mencionar que cualesquiera de los otros ésteres producirían resultados similares dado el amplio margen de costos de cada uno de éstos con respecto al ácido p-hidroxibenzoico . El equipo empleado en la producción de los ésteres no presenta ninguna característica especial , es decir podría servir para producir cualquiera de éstos .

Otra solución es vender el producto de acuerdo a otro tipo de especificaciones , como reactivo USP pero su consumo es realmente bajo en el mercado nacional .

! La recuperación del fenol no fué plenamente perfeccionada , así como la purificación del KCl . creemos que pueden obtenerse resultados aún más eficientes para lograr mayores beneficios.

---

---

## APENDICES

## APENDICE A

### TITULACION VOLUMETRICA

Como sabemos una de las técnicas de análisis más comunmente empleadas dada su fácil aplicación en una variedad muy amplia de casos en los que se encuentran valoraciones típicas de ácido-base de las cuales podemos conocer el comportamiento de cualquier ácido ( ó base ) cuando se hace reaccionar en forma paulatina con una base ( ó ácido ) adecuada , el comportamiento consideremos el caso del ácido p-hidróxibenzoico describe conforme un volumen de una base por ejemplo hidróxido de sodio se agrega una curva como la mostrada en la fig.A1 en la cual se puede observar una variación de pendientes la cual describe utilizando técnicas de ójimetria un punto de inflección entre las líneas trazadas por cada pendiente , dicho punto puede ser característico de cada ácido estudiado y representa el punto en el cual el ácido es neutralizado por la base específica ( dicho punto se conoce como punto de equivalencia ) . Se presentará un equilibrio entre la sal formada con el ácido de acuerdo con la ley de acción de masas . El volumen de base utilizado puede calculado con la expresión  $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$  donde  $C_a$  representa la concentración del ácido en moles/litro ó equivalentes/litro fundamentalmente  $V_a$  es el volumen de muestra del ácido empleado ; de igual manera  $C_b$  es la concentración de la base en las mismas unidades de concentración que para el caso anterior y  $V_b$  es volumen de la base . Para saber como va progresando la reacción es común el uso de los llamados indicadores los cuales se tornan de un color característico para un medio ácido ó básico según sea el caso , en el momento en el cual se acerque el volumen de titulante a el teóricamente calculado se debe proceder con extremo cuidado agregando porciones de volumen ínfimas . Podemos medir directamente los valores dados por el pH-metro y leer el pH en el cual se efectuó el " vire " del indicador comparándolo con el valor teórico si se encuentra disponible , sino puede ser calculado de las llamadas constantes de Acidez ó Basicidad empleando las ecuaciones pertinentes como veremos a más adelante . El empleo de esta técnica es esencialmente cuantitativa y nos permite determinar el grado de pureza de nuestro producto via experimental con respecto a el reactivo grado analítico fundamentalmente .

Consideremos por ejemplo las siguientes reacciones :



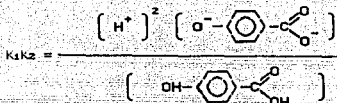
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-]}{[\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]} = 4.5 \text{ E-9}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] [\text{O}^--\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-]}{[\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-]} = 5.6 \text{ E-10}$$

El ácido se valora como si fuera una mezcla de partes iguales de un ácido débil ( $pK > 4.0 < 9.14$ ) y muy débil ( $pK > 9.14$ ). Cuando una constante K del ácido es de valor tan cercano a la constante del producto iónico del disolvente no se percibe punto de equivalencia alguno. Sin embargo el protón asociado puede ser liberado y, en consecuencia, valorado

si una vez pasada la inflexión anterior, se agrega una solución neutra de alguna sal (cloruro) que proporcione un catión que desplace al  $H^+$ .



Si la relación de la función ácida más fuerte a la de la más débil tiene un valor próximo a uno en este punto, puede tomarse como una buena aproximación:

$$[H^+]^2 = K_1 \times K_2 \quad \text{ó} \quad [H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

En términos de pH tendremos:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$

Esta última expresión nos dará el valor de pH en el punto de equilibrio durante la valoración ácido-base. La importancia de conocer este punto de equilibrio ó equivalencia radica en establecer un método cuantitativo con respecto a un patrón de referencia (esencialmente el reactivo puro).

En la tabla aparece un seguimiento entre dos muestras una de las cuales es el reactivo puro (analítico) y el otro la muestra problema, aquí tratamos de presentar el comportamiento de la muestra bajo las mismas condiciones de temperatura, titulante, indicador, etc.; como podemos apreciar prácticamente no existe una desviación importante de los datos registrados para la muestra con respecto al patrón, lo que indica que en términos de pureza la muestra presenta gran especificación.

Valoración ácido-base para el ácido p-hidroxibenzoico reactivo químicamente puro (A), y muestra problema "B". Se utilizó azul de bromotimol como indicador, ver tabla A1.

tecnica : Se pesaron 0.2 g/l de los dos ácidos en etanol . se partió de 25 ml de esta solución y se tituló con NaOH 0.1 N .

COMPUESTO OP			MUESTRA		
VIRE INDC	VOLUMEN (ml)	pH	VIRE INDC	VOLUMEN (ml)	pH
amarillo	1.0	6.64	amarillo	1.0	6.57
"	1.5	6.84	"	1.5	6.70
"	2.0	7.0	"	2.0	7.0
"	2.5	7.21	"	2.5	7.21
"	3.0	7.44	"	3.0	7.5
amar-verd	3.5	7.67	amar-verd	3.5	7.64
"	3.6	8.11	"	-	-
verde	3.7	8.20	"	-	-
verd-azul	3.8	8.17	"	-	-
azul	4.0	9.64	azul	4.0	9.60
"	4.5	10.42	"	4.5	10.48
"	5.0	10.74	"	5.0	10.78

TABLA A1. VALORACION VOLUMETRICA DEL APHH (RA) Y EL EXPERIMENTAL

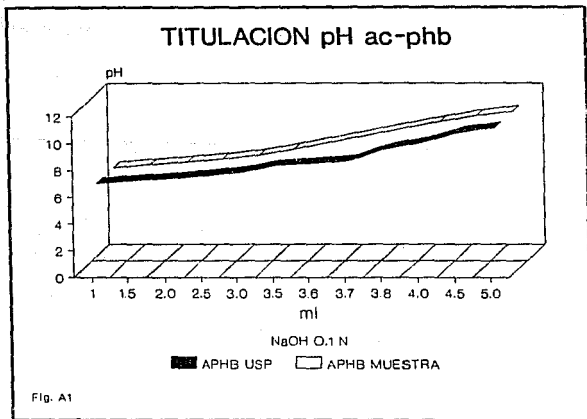
El indicador azul de bromotimol fue seleccionado dadas sus características de trabajo en el rango de pH trabajado , en medio ácido el indicador se torna amarillo ; durante la transición pasa amarillo-verde para finalmente alcanzar un color azul cuando el pH es fuertemente básico , como se puede apreciar en la tabla presentada arriba . los valores de pH fueron medidos utilizando un potenciómetro .

A continuación presentamos (tabla A2) algunos indicadores empleados para las valoraciones de neutralización entre el ácido p-hidroxibenzoico y NaOH :

TABLA A2. CARACTERISTICAS DE ALGUNOS TIPOS DE INDICADORES EMPLEADOS

INDICADOR	El viraje se verifica			Color en sol. ácida	Color en sol. alcal.	Tinte de transición
	$[OH^-]$	$[H^+]$	pH			
azul de bromotimol	$10^{-7}$	$10^{-7}$	7	Amarillo	Rojizo	Rojizo
rojo de fenol	$10^{-6}$	$10^{-8}$	8	Amarillo	Azul	Verde

La elección del indicador para una valoración será de acuerdo al que vire lo más cerca posible del pH que debe prevalecer en el punto de equivalencia.





## APENDICE B

### CROMATOGRAFIA LIQUIDA HPLC

Está técnica es una de las más socorridas para resolver en forma muy precisa cualquier duda respecto a la pureza de un producto , es decir puede ser considerada también como técnica analítica de tipo cuantitativo . Cuando varios grupos funcionales son expuestos a radiación , experimentan excitación electronica , la cual resulta de la absorción de energía a longitudes de onda específicas a el grupo funcional . Esta energía promueve movimiento de electrones desde un estado base a otro de mayor energía . La consecuente absorción de energía resulta en pérdida de luz de el rayo habrá de pasar através de la muestra en una celda fotosensitiva . En general existen tres regiones comunmente utilizadas en análisis químicos ya conocidos que son la región del infrarojo (IR) , del visible (VIS) y ultravioleta (UV) . Dado que la mayoría de las sustancias orgánicas pueden ser analizadas por detectores en la región UV-VIS resulta de gran aplicabilidad el uso de estos detectores en cromatografía líquida . Existen diferentes modos de separación empleados en cromatografía líquida , el procedimiento que se ha empleado contempla el denominado de " partición " en cual involucra un sistema liquido-liquido , generalmente se trata de una separación entre dos fases líquidas denominadas fase estacionaria lugar que toma la muestra y la fase móvil , en donde se pretende aprovechar las diferencias de solubilidades de los componentes de la muestra en las dos fases líquidas . La fase líquida estacionaria es mojada sobre partículas de un sólido soporte .Los líquidos usados en ambas fases deberán ser totalmente inmiscibles ( por ej. combinaciones de fases móviles no-polares con fases estacionarias muy polares ) .

Otra peculiaridad que hemos manejado es el concepto de cromatografía en fase inversa ; usualmente la fase móvil es más polar que la fase estacionaria si se logra entonces incrementar la solubilidad de la muestra con características no-polares hacia la fase móvil empleando un líquido con características no polares , entonces podremos removerla más fácilmente de la columna .

En forma muy general un cromatógrafo de líquidos está constituido por un sistema de bombeo en el cual se inyecta la muestra y el disolvente los cuales pasan por una columna de absorción y después por el detector . La señal es interpretada y presentada en un gráfico de coordenadas absorbancia contra tiempo de retención , el tipo de figura desplegado corresponde a uno de un modelo estadístico tipo gaussiano , por lo tanto tendremos una determinada área bajo la curva que representará la suma de todas las fracciones del componente durante la corrida . este valor de área es calculado automáticamente por el cromatógrafo y es particular de cada sustancia dependiendo de los grupos funcionales que posean , concentración de la muestra , principalmente .

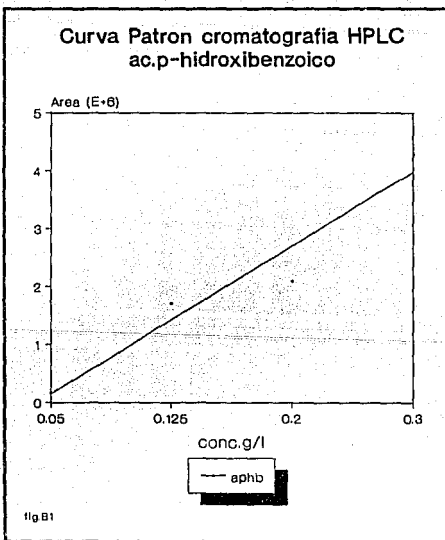
Considerando estas características se logró desarrollar una técnica que permitiera establecer en forma cuantitativa el grado de pureza de las muestras del ácido p-hidroxibenzoico durante las etapas experimentales ; para tal efecto se construyó un patrón fig B1 con el reactivo químicamente puro a diferentes concentraciones cada una de las cuales originaba una área específica con ello para una muestra desconocida que presentara una cierta área a una misma concentración se encontraría por relación de áreas su pureza en forma satisfactoria . Dado que existía la posibilidad de impurezas presentes en las muestras principalmente fenol y ácido salicílico se hicieron corridas de cada uno de estos compuestos y sus mezclas como mostramos en las gráficas B2 en adelante; con esta información podemos estimar los tiempos de retención de ciertos picos que sean característicos de estas sustancias antes mencionadas con respecto a otras interferencias llamadas también " ruidos " y por supuesto darnos un indicio de que tan cerca estamos de lograr o no los resultados más optimistas .

*Descripción de la técnica :*

*Se prepararon soluciones del ácido p-hidroxibenzoico a diferentes concentraciones que van desde 0.05 hasta 0.035 g/l de disolvente . El disolvente empleado rigurosamente de tipo HPLC ( High Performance Liquid Chromatography ) fue Metanol en relación 70-30 con agua ( desionizada ) . La columna empleada que mejores resultados dio fue octadecilsulfonato . (C-18 en fase reversa).*

Como podemos observar en cada uno de los cromatogramas presentados hay una gran similitud en los picos a diferentes concentraciones, a tiempos de retención dados.

$\lambda$ (nm)	210-380	380-800	800-2500	2500-50000
region del espectro	UV	VIS	antes IR	IR



Como podemos observar en cada uno de los cromatogramas presentados hay una gran similitud en los picos a diferentes concentraciones, a tiempos de retención dados.

$\lambda$ (nm)	210-380	380-800	800-2500	2500-50000
region del espectro	UV	VIS	antes IR	IR

En las figuras B2a y B2b, se muestran los picos obtenidos en el cromatógrafo para el ácido p-hidroxibenzoico, como reactivo analítico y producto experimental. El número que aparece junto al pico corresponde al tiempo de retención específico para cada compuesto en ciertas condiciones.

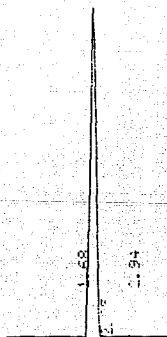


fig. B2a cromatograma APHB  
reactivo analítico .

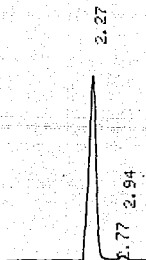


fig. B2b cromatograma APHB  
muestra experimental .

En las figuras B3a y B3b , se muestran los picos característicos para el ácido p-hidroxibenzoico y una mezcla de éste con su isómero el ácido salicílico , como podemos observar , es posible lograr una separación de la mezcla , empleando la columna apropiada y así poder cuantificar el contenido de éstos ácidos en una mezcla desconocida .

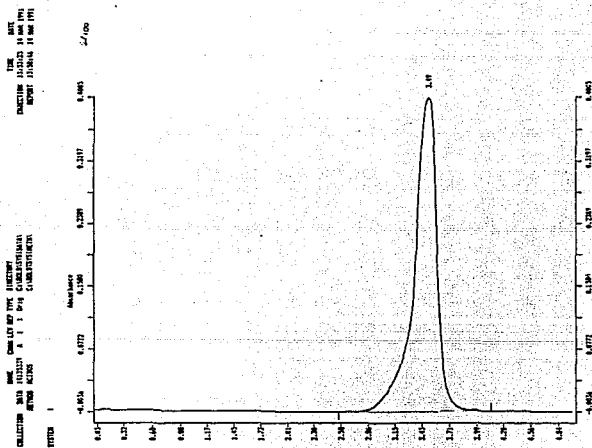


fig. B3a Cromatograma común del ácido p-hidroxibenzoico .  
 conc. 2 g/l .

DATE: \_\_\_\_\_  
 TIME: \_\_\_\_\_  
 ANALYST: \_\_\_\_\_  
 SAMPLE NO.: \_\_\_\_\_  
 METHOD: \_\_\_\_\_  
 INSTRUMENT: \_\_\_\_\_  
 REAGENTS: \_\_\_\_\_  
 SOLVENT: \_\_\_\_\_  
 COLUMN: \_\_\_\_\_  
 FLOW RATE: \_\_\_\_\_  
 TEMPERATURE: \_\_\_\_\_  
 SCALES: \_\_\_\_\_  
 COMMENTS: \_\_\_\_\_

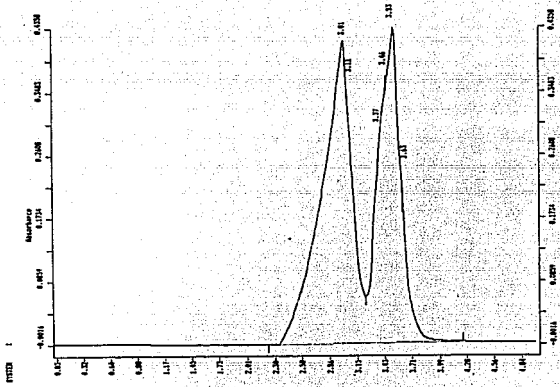


Fig. 22b cromatograma mezcla Ac.p-hidroxibenzoico y Ac.salicilico .

La mayor impureza que podría encontrarse es la debida a la presencia de fenol ; se hicieron diferentes mezclas del ácido p-hidroxibenzoico y fenol para poder cuantificar ( en el caso que lo hubiera) al fenol ó al menos detectario ver figura B4. En la mayoría de los casos apareció un pico característico de éste compuesto , en tiempos de retención aproximadamente de 4.10 a 4.15 .

Para formar la gráfica de la curva patrón se prepararon muestras a diferentes concentraciones del Ac.p-hidroxibenzoico grado analítico . De

aquí se tomaron las áreas grificándolas respecto a la concentración . Para cualquier muestra desconocida , dentro del margen de concentraciones puede entonces calcularse su concentración y su pureza respecto al reactivo analítico . En la figura B5 se muestran diferentes picos del *ác.p-hidroxi*benzoico a diferentes concentraciones .

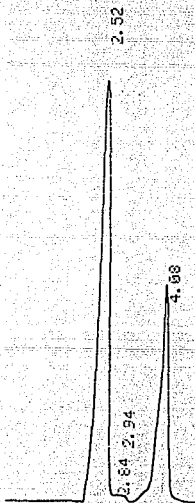


fig. B4 Cromatograma mezcla *ác.p-hidroxi*benzoico y fenol .

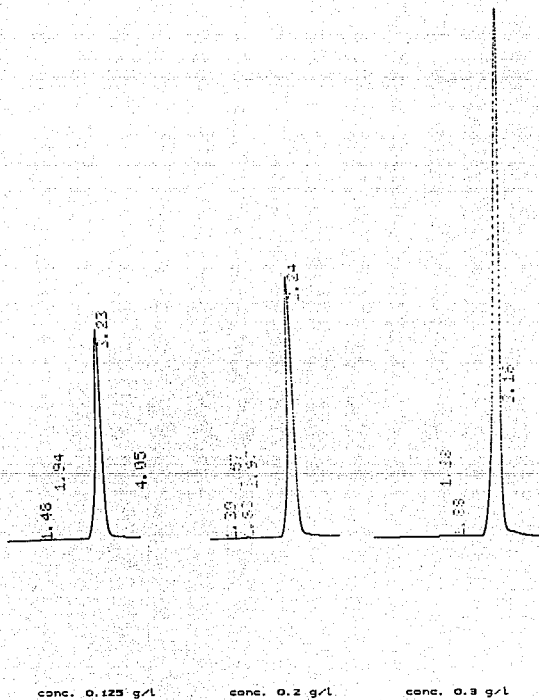


Fig. 83 Cromatogramas del 2,4-hidroxi-benzoico a diferentes concentraciones.



## APENDICE C

### Técnica Analítica método Espectrofotométrico .

El empleo de esta técnica analítica es esencialmente cualitativa y permite comparar los productos ó subproductos en cualquier etapa del proceso respecto a patrones establecidos tomando como base los productos puros . Estos patrones presentan ciertas características propias que permanecen inalterables en un intervalo de longitudes de onda . La muestra así a analizar deberá coincidir en su espectrograma producido en el intervalo de longitudes de onda adecuado con su similar ,el compuesto puro . En la figura C2 hemos tomado los espectrogramas del ácido salicílico grado técnico con el espectrograma reportado en la literatura (1) .También mostramos los espectrogramas de los subproductos , fenol y salicilato de potasio y por supuesto el producto principal el ácido p-hidróxibenzoico . Se han tomado muestras en cada una de las etapas del procedimiento que ya hemos descrito antes las cuales en concentraciones bajas ( 0.01-0.05 g/l disolvente ) se introducen al espectrofotómetro .

El espectrofotómetro (modelo S52 UV-VIS) ,empleado básicamente trabaja con dos fuentes de emisión de radiación , una fuente de luz ultravioleta y una fuente de luz en el visible ; . estas emisiones son producidas por una lámpara de tungsteno y una de deuterio , además cuenta con varias secciones de filtros y espejos que direccionan los rayos de luz de las fuentes , etc.

Por otra parte el Ingeniero Químico pocas veces se ve involucrado en este tipo de análisis directamente , regularmente rehuye de todo aquello que tenga que ver con análisis , sin embargo amén de ser " Ingenieros " somos " Químicos " y hay que estar lo mejor preparados para manejar cualquier situación que se nos presente en el caso dado de que tengamos que ser en algún momento determinado más químicos que ingenieros que es algo intrínseco y común en el rol del Ingeniero Químico .

Resulta realmente interesante trabajar con todos estos aparatos modernos , ya que su respuesta es muy rápida . confiable y puede aplicarse a muchísimos casos .

Observemos los espectrogramas presentados a continuación en los cuales hemos querido presentar todo el seguimiento en lo posible del proceso en general es decir mezclado , etapa de reacción . acidificación , principalmente . La importancia de este seguimiento es la presentación de un posible mecanismo que nos permita comprender mejor el desarrollo de cada una de las etapas y de tal suerte tratar de mejorarlas ; también nos permitirá desde luego detectar la presencia del producto y el grado de pureza cualitativo comparativamente con los picos máximos y mínimos de acuerdo al compuesto químicamente puro que presenta el espectrograma a una concentración determinada en condiciones que mencionaremos más adelante .

Veamos ahora (tabla C1) las principales características de los picos máximos y mínimos en especial el del ácido p-hidroxibenzoico presenta los siguientes picos los cuales son independientes de la concentración y disolvente empleados . aunque para cuestiones de resolución grafica , resulta adecuado manejar las condiciones apropiadas .

TABLA C1. ALGUNAS CARACTERISTICAS QUE PRESENTAN LOS ESPECTROGRAMAS DE ALGUNOS PRODUCTOS , SUBPRODUCTOS Y REACTIVOS

compuesto	conc.recom	disolvente	region espectro	$\lambda_{max}$	$\lambda_{min}$
aoph	0.015-0.05	MeOH , EtOH	210-300 UV	253-254	223-224
a-sal.	0.02	MeOH	210-350 UV	235	219
				302	260
fenol	0.058	ciclo hex.	220-310 UV	277	274
				270	266
				264	235-240

En la figura C1 , presentamos los espectros de UV , comparando las curvas del ácido p-hidroxibenzoico reactivo analítico y el ácido de una muestra experimental .

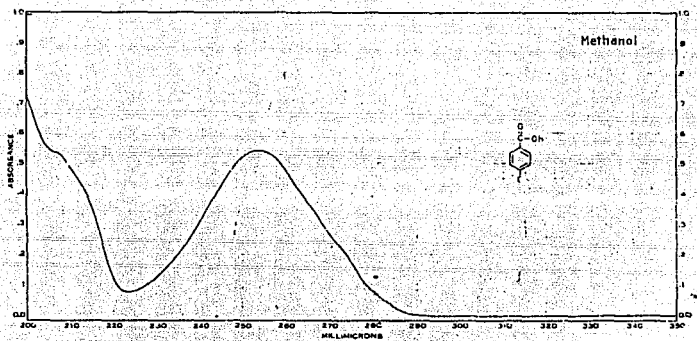


Fig. C14 ESPECTRO UV AC. P-HIDROXIBENZOICO REACTIVO ANALITICO .

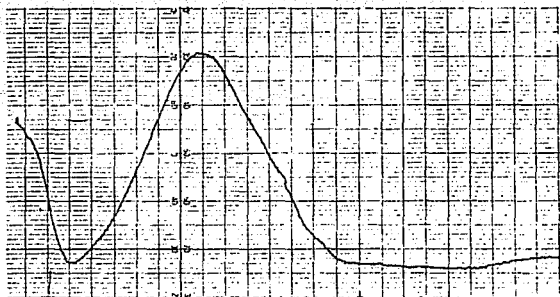


Fig. C15 ESPECTRO UV AC. P-HIDROXIBENZOICO MUESTRA EXPERIMENTAL .

En la figura C2 y C3 se presentan los espectros del ácido salicílico (ácido o-hidroxibenzoico) reactivo analítico y su sal de sodio, como podremos observar: ambos espectros coinciden muy bien.

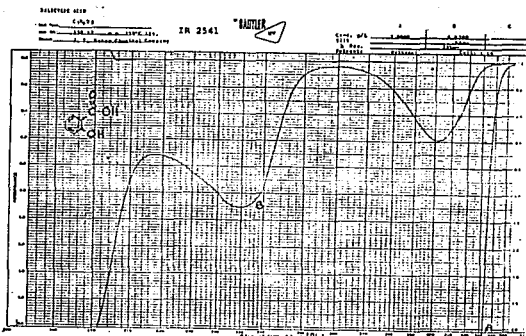


fig. C2 ESPECTRO UV AC. SALICILICO (R. A.)

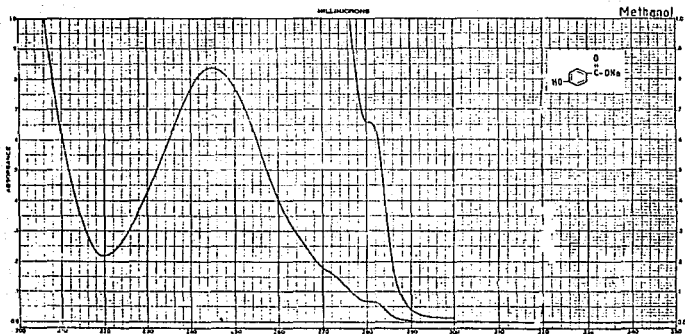


fig. C3 ESPECTRO UV SAL DE SODIO DEL AC. SALICILICO

Posteriormente presentamos en la fig.C4 ,el espectro de una muestra de lo que podría ser la sal dipotásica (dada su alta solubilidad en agua) del ácido salicílico , observese también la gran similitud con su similar de sodio en la fig.C3 .

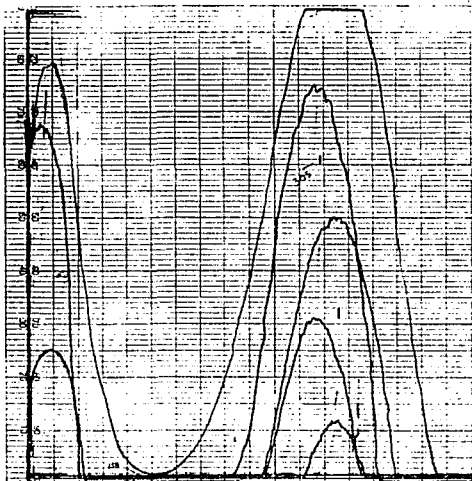


fig C4 ESPECTRO UV DE LA SAL DIPOTÁSICA DEL AC.SALICILICO .

Finalmente presentamos el espectro ( figura C5 ), del fenol , como reactivo analítico , reactivo que aparece comunmente con el ácido p-hidroxibenzoico antes de ser purificado .Además presentamos en la fig.C6 , una mezcla de los isómeros para y orto del ácido hidroxibenzoico . con fenol , el espectro resultante es una curva con características aditivas dependiendo de la contribución de cada compuesto .

Se llevó a cabo también espectrogramas en Infrarrojo , para el ácido p-hidroxibenzoico reactivo analítico y muestra (fig.11) .En la figura 12 aparece el espectro del producto experimental , superpuesto con el reactivo analítico .

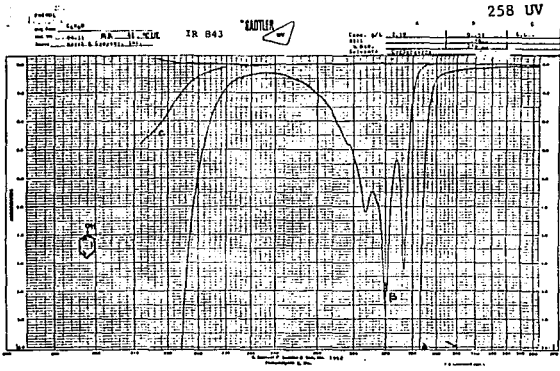


fig. C5 ESPECTRO UV FENOL REACTIVO ANALITICO (R.A.) .

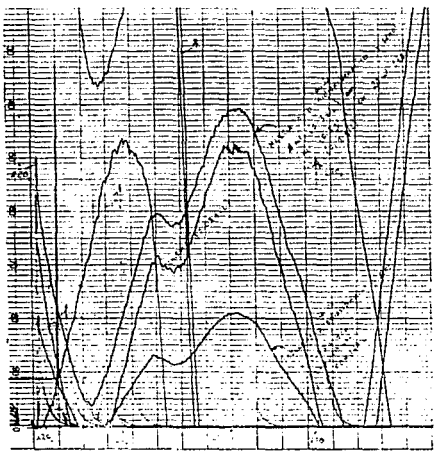
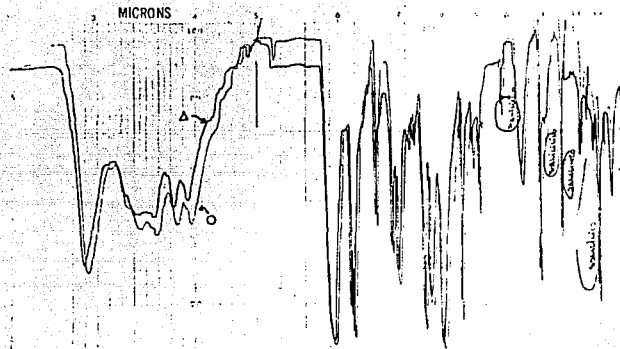


fig. C6 ESPECTRO UV MEZCLA AC.P-HIDROXIBENZOICO; AC.SALICILICO Y FENOL .

En las figuras 11a e 11b, se observa las principales diferencias entre los isómeros orto y para de su absorbancia (o transmitancia) en el IR a frecuencias (números de onda) diferentes, de esta manera podemos saber si el ácido p-hidroxibenzoico obtenido experimentalmente se encuentra libre del isómero orto, como se observa en la figura 12, en la cual se presenta simultáneamente el ácido puro señalado por un círculo "o" y el producto obtenido experimentalmente señalado por un triángulo "Δ". Como se puede observar indiscutiblemente se trata del mismo producto.



NAME	REFERENCE	WAVELENGTH	WAVELENGTH	WAVELENGTH	WAVELENGTH	WAVELENGTH	WAVELENGTH
EXP 1	Carbocilato de Sodio de Potasio	3000	1800	1600	1400	1200	1000
NAME	PAB (exp 1)	SOLVENT	KCl	SCAN	12	DATE	23-10-98
CONC	2000	CONC	-	SLOT	-	OPERATOR	Morales
CELL PATH	2000	CELL PATH	-	DATE	23-10-98	NO.	1
REFERENCE	2000	REFERENCE	2000	NO.	1107	INDU	2700

Fig. 12 Espectro IR ácido p-hidroxibenzoico superpuestas:  
 Δ muestra y O analítico

Notas: En algunos espectrogramas se presentan los ejes de coordenadas diferentes a como comunmente se suele graficar .



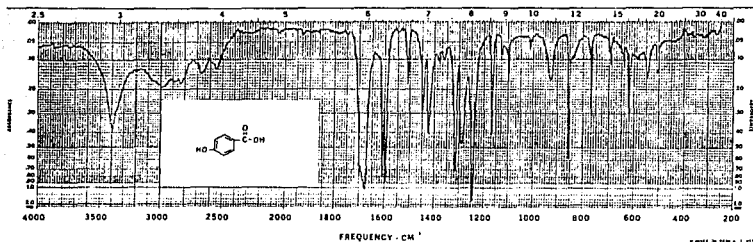


fig. 11a ESPECTRO IR PARA EL AC. P-HIDROXIBENZOICO (RA) .

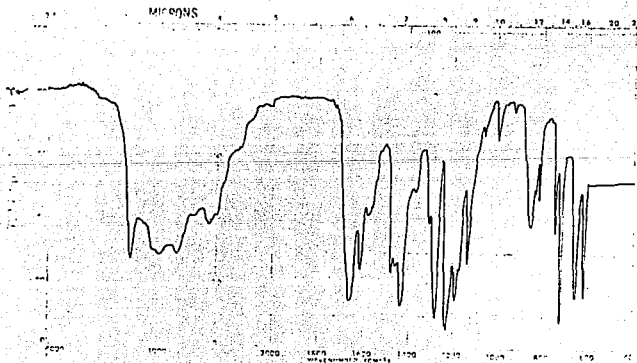


fig. 11b ESPECTRO IR PARA EL AC. SALICILICO . (RA)

---

**BIBLIOGRAFIA**

---

## BIBLIOGRAFIA

1. Ullmann's ,Encyclopedia of Industrial Chemistry ,Vol.A13,pp.521-523
2. Vogel's ,Textbook of Practical Organic Chemistry,5<sup>o</sup> Ed.,1989,pp.1068-69
3. Handbook of Food Additives ,2<sup>o</sup> Ed.,Thomas E.Furia,"Parabens",pp.122-128
4. AIChE ,Vol.31,No.12 ,S.E.T 103,1939
5. R.P Linstead,J.A.Elvidge and Whalley, "A course in Modern Techniques of Organic Chemistry ", Butterworths Scientific Publications, London 1955,p.27
6. Chemical Substance Index,"Benzoic Acid,4 hidroxi:  
1985 138369h,192202m,22517p  
1986 236582h,75163e,101673t,155814h,218369q  
1987 43192p,131004j,143712b,164851m,168157n,95340e  
1988 31030n,15551c,186321g,215414x  
1989 87708z
7. Pouchert,The Aldrich Library of Infrared Spectra C-T y H,1975,1270 E,F parte III,840C,842C,838D parte II .
8. AOAC , " Ferric Chloride test",1980,pp.336-337.
9. I.Ti,Toxic and Hazardous.Industrial Chemicals Safety manual,Kaigai Gijyutsu ,Shiryo Kenkyusho,Japan 1975
- 10 Journal applied of Chemistry ,URSS V.48,No.6,1975 p.1472
11. Journal of Chemical Education ,Dic.1950,p.683
12. Gudev S.Gurdial-Fuster," Solubility of o-HB acid in supercritical Carbon Dioxide ,Ind.Eng.Chem.Research ,1991,V.30 ,pp.575-80.
13. Cornelius S.Ough," Chemicals used in Making Wine .", Ind.Eng. Chem. Research ,Jan.5,1987 ,p.19-28
14. Branen, A.L.,Davis.P.M," Antimicrobials In Foods",Marcel Dekker Inc.N.York 1983.
15. Stanley H.Plne ,Organic Chemistry ,4th. edition ,McGraw Hill,1980
16. Koki Ota , " Rearrangement of K o-benzoate as Revealed by Microthermal Analyses ".,Bolletín of the Chemical Society of Japan,V.46,pp.3617-3618,1973
17. Koki Ota , " The conversion Reaction of Alkali 4-Hydroxyisophthalates into Hydroxybenzoic Acids"., Bolletín of the Chemical Society of Japan,V.47,(9),pp.2343-2344 ,1974 .
18. Lindley E.Mills ,William W.Allen , "Process of preparing para-hidroxi benzoic acid", United States Patent Office,No.1933477 .

19. Nguyễn Kháng, Nguyễn Ngọc Vinh, Nguyễn Thìn Liên, "Synthèse de l'acide paraoxybenzoïque et de ses esters", Revue Pharmaceutique, 1983, pp. 70-75.
20. Organic Syntheses. "p-hydroxybenzoic Acid", pp. 341-343.
21. Sidney Siggia, J. Gordon Hanna, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. "Potentiometric Titrations of Known Acids", Ed. John Wiley and Sons, 1979 pp. 53, 54, 56, 92, 93.
22. Rodd's, Chemistry of carbon compounds.:
  - III<sup>D</sup>, Aromatic Compounds, Aralkyl compounds, their derivatives and oxidation products, depsides, tannins, lignans, etc., 4-Hydroxybenzoic acid, 172, 173, 175-176, 188.
  - III<sup>A</sup>, Aromatic Compound Introduction, Benzoid Hydrocarbons, O, S, Se, Te Halogen Derivates, p-Hydroxybenzoic acid, 34A.
  - III<sup>B</sup>, 4-Hydroxybenzoic acid, 8
  - III<sup>D</sup> / III<sup>E</sup>, III<sup>F</sup>, Aromatic Compounds, 4-Hydroxybenzoic acid, 120
23. M. F. V. F. Berny and Lamartine, Bull. soc. Chím. France, 1975, 47
24. Gilliland, Arntzen J. Am. Chem. Soc. 69, 1537 (1947).
25. Pearl J. Org. Chem. 12, 85 (1947).
26. Jones, Chem. and Ind. (London) 1958, 228.
27. Patente Britanica 942, 418 (1963).
28. Tanenbaum Bassett, Biochim. Biophys. Acta 28, 21 (1958).
29. Faith et al., Industrial Chemicals (Wileys N.Y. 3<sup>rd</sup> ed. 1965), pp. 652-655.
30. Zajic, Dunlap, U.S. pat 3, 274, 074 (1966).
31. K. Sota et al., J. Pharm. Soc. Japan, 89, 1932 (1969).
32. U.S. Pharmacopeia, National Formulary, USP XXII Reagent Specifications, 1990, p. 1748.
33. Dewayne C. Torgeson, Fungicides and Advanced Treatise, V. 1, 1970, p. 341 2<sup>nd</sup> ed. Academic press N.Y.
34. Chemical Marketing Reporter, Schnell Publishing Company Inc., 1991.
35. Peter, Max & Timmerhaus, Klaus, "Plant design and economic for chemical engineers", 3<sup>rd</sup> ed., 1980, McGraw Hill, pp. 569-573, 147-207
36. Propper, Herbert, Modern Cost-Engineering Techniques, 1979, Mc. Graw Hill. (compiled and edited by Chemical Engineering):
  - Lawrence D. Epstein, "Cost of Standard-sized Reactors and Storage Tanks", Oct. 1971, pp. 367-388.
  - Philip M. Kohn, "CE cost indexes maintain 13-year ascent", May 1978, pp. 299

37. Anuario Estadístico del Comercio exterior de los Estados Unidos Mexicanos ,1982-1991.

38. Donald E. Garrett., "Chemical Engineering Economics", 1989. Ed. Van Nostrand Reinhold. pp.8-21,303

39. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6<sup>ed.</sup>, McGraw Hill.

40. Ernest E. Ludwig , Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants . Vol.1 , 3<sup>ed.</sup> 1977, Ed. Gulf Publishing Company Book Division.

41 Brownell, Lloyd Earl, Process Equipment Design . 1915 .