

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## FACULTAD DE QUÍMICA

### T E S I S

#### DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE PROPIL PARABENO EMPLEANDO CATÁLISIS HETEROGÉNEA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

292374

YAOCÍHUATL MEDINA GONZÁLEZ



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO D. F.

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

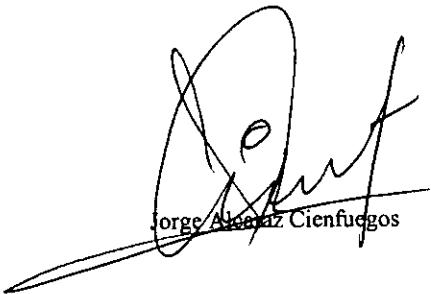
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	Prof. Jorge Alcaraz Cienfuegos
Secretario	Prof. Rafael Herrera Nájera
1er. Suplente	Prof. Rodolfo Ruíz Trejo
2º. Suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Investigación en Procesos, Lab. 223  
Edif. E Fac. Química, Ciudad Universitaria, México  
D.F.

Asesor del Tema



Jorge Alcaraz Cienfuegos

Sustentante



Yaocihuatl Medina González

*Este trabajo lo dedico a todas aquellas personas que con su vida han tocado un poco la mía, al nombrarlos podría olvidar momentáneamente a alguien aún cuando tengo un lugar muy especial en mi corazón para cada uno, pero muy especialmente lo dedico a mi mamá, a mis hermanos, a mi abuelita, a mis tíos: por su cariño, su ejemplo, su exigencia y porque siempre han estado a mi lado; a mi padre, porque me enseñó algunas cosas importantes, a mis amigos porque han sido un apoyo y al Dr. Jorge Alcaraz, por su confianza y su guía.*

*No puedo más que agradecerte desde el fondo de mi alma.*

*Una mora de Trípoli tenía  
una perla rosada, una gran perla  
y la echó con desdén al mar un día  
-¡Siempre la misma, ya me cansa verla!*

*Años después, frente a la roca de Trípoli  
la gente llora al verla,  
así le dice al mar la mora loca:  
-¡Oh mar, oh mar devuélveme mi perla!*

*José Martí*

# DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE PROPIL PARABENO EMPLEANDO CATÁLISIS HETEROGÉNEA

## ÍNDICE

### Introducción

### 1. Generalidades

#### 1.1 Antecedentes

#### 1.2 Usos y Aplicaciones de los parabenos

#### 1.3 Reglamentación

##### 1.3.1 Aspectos de Salud

#### 1.4 Propiedades Físicas y Químicas

#### 1.5 Actividad Antimicrobiana

#### 1.6 Métodos de Preparación convencionales

##### 1.6.1 Esterificación directa a partir del Ácido p-hidroxibenzoico y alcohol.

##### 1.6.2 Transesterificación

##### 1.6.3 Heterogeneización de procesos

#### 1.7 Impacto ambiental

## **2. Experimentación**

2.1 Reactivos

2.2 Catalizadores

2.3 Sistema de reacción

2.4 Análisis cuantitativo de reactivos y productos

2.5 Condiciones de operación y procedimiento experimental

2.6 Reutilización del catalizador y pruebas de estabilidad.

## **3. Determinación de los parámetros cinéticos para la reacción de esterificación**

## **4. Resultados, análisis y discusión**

4.1 Efecto del tipo de catalizador

4.2 Efecto de la temperatura de reacción

4.3 Efecto de la concentración de catalizador

4.4 Efecto de la concentración inicial de reactivos

4.5 Determinación de los parámetros cinéticos

4.6 Resultados de las pruebas de estabilidad

## **5. Modelado de una secuencia de etapas para síntesis de propil parabeno**

## **6. Aspectos económicos**

6.1 Proyección de la demanda anual

## **7. Conclusiones**

## INTRODUCCIÓN

Los ésteres del ácido para-hidroxibenzoico, llamados también parabenos son compuestos con una marcada actividad antibacterial y fungicida que son utilizados en lugar del ácido salicílico y el ácido benzoico, los cuales tienen la desventaja de ser efectivos solamente en intervalo de pH ácido. Dichos ésteres no presentan este problema, ya que son activos en valores de pH entre 3 y 9. Estos compuestos fueron sintetizados por T. Sabalitschka<sup>(1)</sup> en los inicios de la década de los años 20, y en 1923 los propuso como conservadores para alimentos y productos farmacéuticos. Actualmente son usados en productos cosméticos, farmacéuticos y alimenticios en muchos países.

Sus principales ventajas son: su efectividad en intervalos mayores de pH, ausencia de color, olor y sabor, baja toxicidad, estabilidad química además de ser altamente efectivos a concentraciones bajas.

Los parabenos más usados en la industria son el metil y el propil parabeno; este último puede producirse por esterificación directa del ácido para-hidroxibenzoico en presencia de un catalizador ácido. Los ácidos más comúnmente utilizados como catalizadores son el ácido sulfúrico y el clorhídrico, siendo más utilizado el primero. El uso de estos catalizadores presenta ventajas como su disponibilidad, bajo costo y una alta eficiencia en el empleo de todo el

potencial ácido. Pero en cambio, el empleo de estos catalizadores líquidos presenta inconvenientes importantes, que han ocasionado que en últimos años se haga necesario eliminar el uso de los ácidos minerales como catalizadores dados los problemas que presenta su uso, como son provocar una alta corrosión en los equipos y por ende requerir aleaciones resistentes que encarecen el equipo, requerir procesos adicionales para separar los ácidos de la mezcla una vez terminada la reacción, lo que involucra neutralizaciones y otros procesos que además de encarecer el producto pueden dar como resultado la destrucción de éste; producir efluentes ácidos fuera de especificaciones y generar residuos peligrosos que representan costos altos para su disposición; debido a esta serie de problemas, en los últimos veinte años se han hecho grandes esfuerzos para emplear en lugar de estos catalizadores, sólidos ácidos que presenten selectividad y rendimiento similares, las ventajas de emplear catalizadores sólidos son: simplificación de los procesos de separación de los productos, dado que se requieren solamente operaciones sencillas como decantación o filtrado para separar la resina del producto obtenido, lo cual hace posible evitar la exposición de los productos al agua y permitir una separación rápida de productos inestables; el uso en exceso de un reactivo no se traduce en problemas de separación; el catalizador puede ser fácilmente recuperado y reutilizado, lo cual es muy importante económicamente; si la reacción se lleva a cabo casi completamente se requerirá solamente filtración y lavado del catalizador lo cual facilita la automatización del proceso; provocan una corrosividad mucho menor que la de los ácidos minerales, lo que permite el empleo de equipos más baratos; pueden ser empleadas en operaciones continuas y en fase vapor; si se tiene una reacción

muy rápida puede efectuarse implementando un reactor continuo de lecho fijo; dado que los polímeros del catalizador son no volátiles, son inodoros y no tóxicos además de ser insolubles y por lo tanto no contaminan el producto obtenido; por último, su manejo es más sencillo que el de los ácidos minerales.

En México se importa el propil y metil parabenos principalmente de Japón, Estados Unidos, Inglaterra, y Francia.

Los objetivos principales que se proponen en este trabajo son los siguientes:

- 1) Explorar el efecto de las condiciones de operación sobre la conversión y selectividad hacia el propil parabeno.
- 2) Encontrar las condiciones de operación a las cuales se obtenga la conversión y selectividad máximas, empleando esterificación directa del ácido parahidroxibenzoico con propanol en presencia de un catalizador sólido.
- 3) Determinar los parámetros cinéticos de dicha reacción que permitan proponer una ecuación de rapidez para un reactor intermitente.
- 4) Modelar una secuencia de etapas de proceso para producir propil parabeno, que satisfaga la demanda anual del mercado doméstico.

# **1. GENERALIDADES**

## **1.1 ANTECEDENTES**

La acción antimicrobiana de los parabenos se describió en 1924. Entre los años 1932 y 1938 se adoptaron regulaciones sanitarias las cuales permiten el uso de estos productos como conservadores en alimentos en varios países de Europa. A partir de 1930 su uso farmacéutico y en el área de los cosméticos se propagó a los Estados Unidos, y actualmente son ampliamente usados en Europa, Estados Unidos y varios países de Latinoamérica.

## **1.2 USOS Y APLICACIONES DE LOS PARABENOS**

Los ésteres del ácido para-hidroxibenzoico y sus derivados sódicos, denominados genéricamente parabenos se utilizan como conservadores y fungicidas en la industria cosmética, alimentaria y farmacéutica, en particular los de metilo, etilo, propilo y butilo. Su principal ventaja es que son activos en medios neutros, a diferencia de otros conservadores como el ácido benzoico que solo son activos en medios ácidos. Otras ventajas son su alta eficiencia en concentraciones pequeñas y su toxicidad baja.

## 1.3 REGLAMENTACIÓN

Según la reglamentación de la Administración para Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés) el metil y propil parabenos son "generalmente reconocidos como seguros " (GRAS por sus siglas en inglés) y están aprobados como grado alimenticio cuando son usados como conservadores químicos para alimentos con límite total de adición de 0.1% en peso.

De los 17 países que discutieron en la sección internacional de usos de aditivos en alimentos, casi dos terceras partes de ellos tienen a los parabenos como oficialmente aprobados para su uso. En Italia, el metil, etil y propil ésteres pueden ser usados como un aditivo directo. Existe un paralelismo muy grande entre el benzoato de sodio y los parabenos en los países en que estos últimos están permitidos, con la excepción de Inglaterra y Gales, donde los parabenos se usan en una menor cantidad de alimentos.

### 1.3.1 ASPECTOS DE SALUD

Toxicidad aguda: La toxicidad aguda de los ésteres del ácido parahidroxibenzoico disminuye con una reducción en la longitud de la cadena del alcohol; la LD<sub>50</sub> del metil y del propil ésteres en ratones se encuentra en el orden de los 8g/kg de peso; según otras fuentes la LD<sub>50</sub> del etil éster es 6g. y la del propil

éster de 6.3. Para conejos la toxicidad aguda del metil éster se ha fijado en 3g/kg de peso.

Toxicidad Subcrónica: 500 mg. del metil éster por kg. de peso diariamente no ha causado daño en conejos por un periodo de 6 días; aunque 3000 mg. provocan toxicidad. La toxicidad subcrónica del propil éster está dentro de un orden similar; dosis de 2g. de propil y metil ésteres por día durante un mes en humanos han sido toleradas sin causar daño.

Toxicidad Crónica: En pruebas de ingesta diaria por periodos de dos años desde 0.9 a 1.2 g/kg. de peso de metil, etil, propil y butil ésteres no han causado daños atribuibles a estas sustancias, ni hubieron cambios histológicos en riñones, hígado y pulmones o algún otro órgano interno.<sup>(2)</sup>

El éster metílico no es carcinogénico.

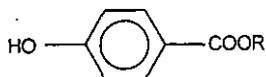
#### **1.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS**

Los parabenos usados comúnmente en alimentos se presentan como polvo blanco cristalino o cristales incoloros, con sabor ligeramente amargo y son inodoros.

Estos compuestos estando muy relacionados con el ácido benzoico tienen muchas propiedades en común con este, aunque difieren en algunas que realzan

su utilidad. Debido a que es bien conocido que el ácido benzoico ejerce su actividad antimicrobiana en la forma no disociada, es muy probable que ocurra lo mismo con los hidroxibenzoatos.

Su fórmula general es



En la Tabla número 1 se muestran las solubilidades del metil, etil, propil y butil ésteres en diferentes medios<sup>(3)</sup>.

Tabla 1  
Solubilidades de los Parabenos  
(g/100g disolvente)

Disolvente	Metil Éster	Etil Éster	Propil Éster	Butil Éster
Agua, 25°C	0.25	0.11	0.04	0.015
Agua, 15°C	0.16	0.08	0.023	0.005
Agua, 80°C	3.2	0.86	0.45	0.15
Etanol, 25°C	52	70	95	210
Etanol, 10% 25°C	0.5		0.1	
Etanol, 50% 25°C	18		18	
Propilenglicol, 25°C	22	25	26	110
Propilenglicol, 10% 25°C	0.3		0.06	
Propilenglicol, 50% 25°C	2.7		0.9	
Glicerina, 25°C	1.7	0.5	0.4	0.3
Aceite de cacahuete 25°C	0.5	1	1.4	5
acetona	64	84	105	240
Benceno	0.7	1.65	3	40
éter	23	43	50	150
Tetracloruro de carbono	0.1	0.9	0.8	1

Aunque los parabenos son solo ligeramente solubles en agua, la conversión en sus sales de sodio permite su incorporación en los productos sin el uso de calor

o alcohol. Además, dado que son más solubles en aceites y solventes orgánicos que en agua, tienden a migrar al aceite o fase orgánica de los productos en forma de emulsión. Como resultado, se usan combinaciones de ésteres para obtener una distribución agua-aceite adecuada y son aun más efectivos que cualquier éster usado solo.

En la tabla 2 se muestran los puntos de fusión de los parabenos más usados.

Tabla 2 Puntos de Fusión de los parabenos

Parabeno	Punto de fusión (°C)
Metil Parabeno	125-128
Etil parabeno	116-119
Propil parabeno	95-98
Butil parabeno	68-72

### 1.5 ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA.

La actividad microbicida de estos compuestos aumenta con la longitud de la cadena de alquilo hasta llegar a los cinco carbonos pero ocurre que la solubilidad desciende con este mismo incremento, es por eso que son más empleados el metil y el propil ésteres. En la tabla 3 se muestra el intervalo de pH en el que los parabenos son útiles comparados con los ácidos benzoico, propiónico y sórbico empleados contra 4 tipos de hongos. Se observa que en estos ejemplos solamente los parabenos son efectivos a pH de 7 y mayores<sup>(4)</sup>.

Tabla No. 3  
Efecto del pH sobre la concentración mínima de dos parabenos y  
otros dos conservadores para inhibir cuatro tipos de hongos

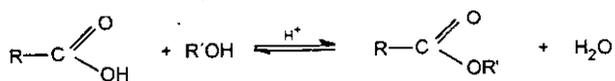
	A pH 3.0			
	<i>Chaetomonium globosum</i> %	<i>Alternaria solani</i> %	<i>Penicillium citrinum</i> %	<i>Aspergillus niger</i> %
Ácido Benzoico	0.08	0.1	0.1	0.04
p-hidroxibenzoato de metilo	0.06	0.06	0.05	0.08
p-hidroxibenzoato de propilo	0.0008	0.015	0.005	0.02
Ácido Propiónico	0.04	0.04	0.04	0.08
Ácido Sórbico	0.01	0.005	0.02	0.04
	A pH 5.0			
Ácido Benzoico	0.1	0.15	0.2	0.2
p-hidroxibenzoato de metilo	0.06	0.08	0.08	0.1
p-hidroxibenzoato de propilo	0.01	0.02	0.01	0.03
Ácido Propiónico	0.04	0.06	0.08	0.08
Ácido Sórbico	0.06	0.02	0.08	0.08
	A pH 7.0			
Ácido Benzoico	+	+	+	+
p-hidroxibenzoato de metilo	0.1	0.1	0.15	0.15
p-hidroxibenzoato de propilo	0.04	0.05	0.06	0.05
Ácido Propiónico	+	+	+	+
Ácido Sórbico	+	+	+	+
	A pH 9.0			
Ácido Benzoico	+	+	+	+
p-hidroxibenzoato de metilo	0.1	0.1	0.15	
p-hidroxibenzoato de propilo	0.04	0.05	0.06	0.03
Ácido Propiónico	+	+	+	+
Ácido Sórbico	+	+	+	+

Los parabenos son especialmente útiles contra hongos y levaduras, y menos contra bacterias siendo más específicos para los hongos.

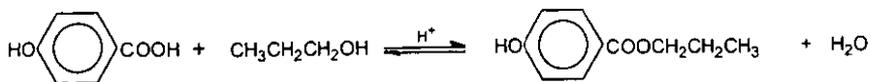
## 1.6 MÉTODOS DE PREPARACIÓN

### 1.6.1 ESTERIFICACIÓN DIRECTA APARTIR DEL ÁCIDO PARA-HIDROXIBENZOICO Y ALCOHOL

Los alcoholes y los ácidos reaccionan dando como productos ésteres y agua; la reacción se representa como sigue:



En el caso del propil parabeno, la reacción se representa de la siguiente manera



Sin embargo, esta reacción es práctica solamente a una temperatura elevada o bien si se agrega un catalizador ácido.

La rapidez de la esterificación depende de la estructura del ácido y del alcohol empleados: los alcoholes primarios esterifican más rápido que los secundarios o los terciarios y lo mismo ocurre para series de ácidos carboxílicos.

Las dificultades aumentan en la esterificación de alcoholes terciarios con el catalizador ácido usual, en donde se forman rápidamente olefinas. En las series aromáticas los efectos estéricos contribuyen a la disminución en la rapidez de la reacción.

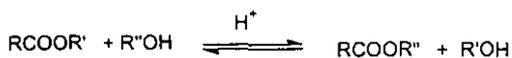
Debido a su acidez, cualquier ácido carboxílico debería catalizar su propia esterificación, por lo tanto, los ésteres pueden producirse simplemente poniendo en contacto el ácido con el alcohol y elevando la temperatura. Este método tiene gran importancia cuando la inestabilidad del ácido carboxílico en presencia de ácidos minerales excluye el uso de estos últimos como catalizadores.

Esta reacción es reversible, y el mismo catalizador, el ion hidrógeno que cataliza la reacción directa, la esterificación, necesariamente cataliza la reacción inversa, la hidrólisis. Esta reversibilidad es una desventaja pero la esterificación directa tiene la ventaja de ser una síntesis de un solo paso. Si se emplea un alcohol de precio bajo y fácil de conseguir puede ser usado fácilmente en gran exceso para desplazar el equilibrio hacia los productos y así incrementar el rendimiento.

Los catalizadores convencionales usados para la esterificación son el ácido sulfúrico y el clorhídrico. Cuando se emplea ácido sulfúrico el procedimiento es calentar una mezcla del ácido carboxílico con una cantidad de alcohol cuatro a cinco veces la de ácido por 5 a 7 horas<sup>(5)</sup>.

### 1.6.2 TRANSESTERIFICACIÓN

Cuando un éster es calentado con un alcohol ocurre una reacción conocida como transesterificación. Esta reacción es catalizada por ácidos o bases



La transesterificación es una reacción reversible, para desplazar el equilibrio hacia la derecha es necesario utilizar un gran exceso del alcohol cuyo éster se desea obtener (R''OH) o remover uno de los productos de la mezcla de reacción.

Este método es exitoso siempre para reemplazar el residuo de un alcohol primario por otro o por el residuo de un alcohol secundario de punto de ebullición más alto, pero no puede ser usado para la preparación de ésteres de alcoholes terciarios. Los ésteres de alcoholes terciarios pueden ser preparados por el método de Verley, llamado mutua transesterificación de dos ésteres carboxílicos<sup>(2)</sup>:



La transesterificación puede también llevarse a cabo por la acción de un ácido carboxílico libre sobre un éster:



Esta reacción es útil en la preparación de ésteres de alcoholes inestables.

### 1.6.3 HETEROGENEIZACIÓN DEL PROCESO DE ESTERIFICACIÓN

Los catalizadores convencionales (ácidos minerales) se disuelven en la mezcla de reacción teniéndose una sola fase, lo que exige procesos de separación costosos una vez obtenido el producto además de la corrosión de equipos, generación de residuos peligrosos y efluentes fuera de especificaciones. Tomando en cuenta estos problemas se propuso emplear catalizadores sólidos que presentaran acidez, más propiamente, resinas de intercambio iónico, de las cuales se probaron 3 tipos: resina Amberlyst 15, resina Amberlyst-XN1010, resina Amberlyst 131; además se utilizó en algunas pruebas el ácido p-toluensulfónico con el fin de hacer una comparación entre catálisis homogénea y heterogénea. La acidez tipo Brønsted de estas resinas está dada por los grupos ácidos sulfonilo (fig. 1). De estas resinas se tienen dos tipos fundamentales basándose en su estructura: las resinas microreticulares (llamadas tipo gel) y las macrorreticulares. Las resinas Amberlyst 15, y Amberlyst XN1010 son resinas macrorreticulares. Las resinas microreticulares como la Amberlyst-131 cuando están secas constan de una matriz polimérica compactada hacia el centro con un entrecruzamiento muy

ligero (1-8% de divinilbenceno), que no presentan porosidad. Cuando estas resinas son colocadas en un disolvente adecuado esta matriz se dilata (en el caso de la resina Amberlyst 131 cerca de un 150% en propanol) y presenta poros de tamaño pequeño pero lo suficiente para permitir la difusión de las moléculas, dejando disponibles los sitios ácidos internos. Las resinas macroreticulares constan de microesferas aglomeradas con una matriz polimérica menor que las de tipo gel, pero con un alto entrecruzamiento (5-60% de divinilbenceno), en el aglomerado de las microesferas se generan poros que en su mayoría son de mayor tamaño que las de tipo gel, aunque se tiene también una importante cantidad de sitios ácidos en poros de tamaño muy pequeño, en que la difusión de reactivos o productos puede verse restringida (fig. 2)<sup>(6)</sup>. Cuando estas resinas se colocan en disolvente, el alto entrecruzamiento les confiere propiedades mecánicas que provocan que los poros permanezcan del tamaño original y provoca una dilatación menor que las resinas gel (aproximadamente 30% en alcohol propílico para la Amberlyst-15). En la tabla 4 se muestran algunas propiedades de los catalizadores empleados. Las resinas Amberlyst se caracterizan por poseer grupos ácidos sulfonilo, esto es copolímeros de estireno-divinilbenceno sulfónicos y son comercialmente disponibles; estas resinas son marca registrada de Rohm and Haas Company.

fig. 1 Estructura de un grupo sulfonilo

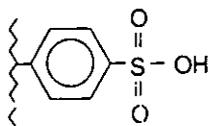


fig. 2 Representación esquemática de una resina

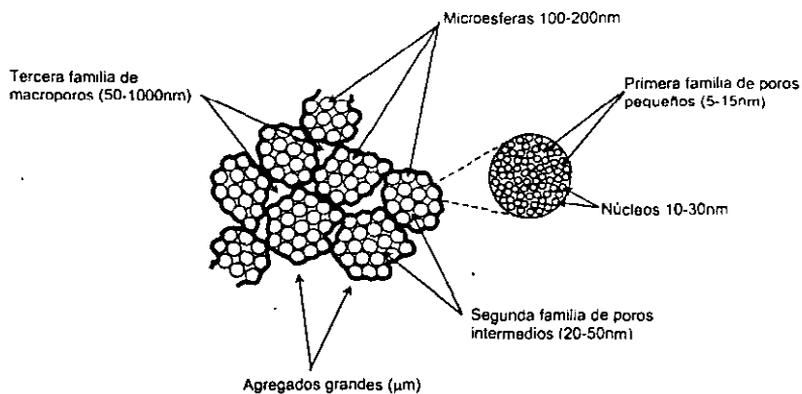


Tabla 4. Algunas propiedades de los catalizadores empleados

CATALIZADOR	AMBERLYST- 15	AMBERLYST- XN1010	AMBERLYST -131	ÁCIDO P-TOLUENSULFÓNICO
Estructura	Estireno-DVB	Estireno-DVB	Estireno-DVB	
Funcionalidad	RSO <sub>3</sub> H	RSO <sub>3</sub> H	RSO <sub>3</sub> H	RSO <sub>3</sub> H
%Porosidad	32	47	-	-
Diámetro de poro (Angstroms)	200-600	40-50	-	-
%Entrecruzamiento	≈20-25	>70	8	-
Conc. ácido (meq/g)	4.9	3.3	4.8	5.8
Temperatura máxima de operación (°C)	150	150	250	-
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	40-50	550-600	<1	-

## **1.7 IMPACTO AMBIENTAL**

Los catalizadores usados hasta ahora en la esterificación del ácido parahidroxibenzoico son el ácido sulfúrico y el clorhídrico, siendo más usado el primero, que ha presentado una serie de problemas como consecuencia de su uso como provocar una alta corrosión de las instalaciones y por lo tanto requerir aleaciones resistentes y costosas, generación de efluentes ácidos fuera de especificación que pueden contener cantidades importantes de producto, mismos que es necesario tratar y separar, lo que repercute en los costos de producción, así como dificultad en el manejo y disposición de los residuos generados lo que tiene un efecto directo en los costos de producción de los parabenos. Dado que los polímeros que componen las resinas son no volátiles, inodoros y no tóxicos pueden fácilmente desplazar a catalizadores líquidos como el ácido sulfúrico; por otro lado, las resinas pueden ser recuperadas fácilmente sin efluentes ácidos y pueden ser reutilizados; en la sección 2.6 se trata el tema de la reutilización del catalizador.

## **2. EXPERIMENTACIÓN**

### **2.1 REACTIVOS EMPLEADOS**

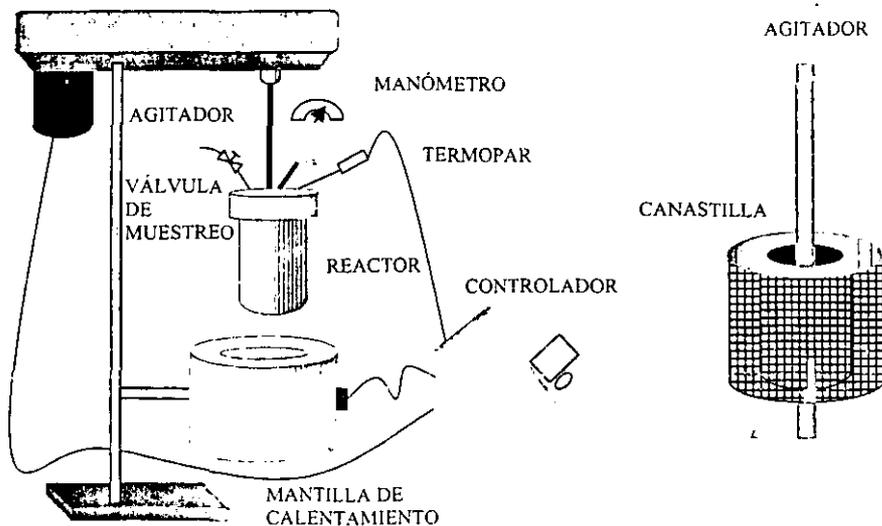
Se emplearon ácido parahidroxibenzoico marca Aldrich con una pureza del 99% mínimo, propanol marca Mallinckrodt con una pureza del 99.9% como

mínimo; asimismo se empleó propil parabeno marca Aldrich con una pureza mínima del 99%. Tanto para reactivos como para estándares de calibración. Ninguno de estos materiales requirió de algún procedimiento de purificación adicional. En el apéndice 3 se puede observar el espectro de infrarrojo del ácido parahidroxibenzoico empleado.

### 2.3 SISTEMA DE REACCIÓN

Se empleó un reactor intermitente marca Parr, de 300 ml. de capacidad, de acero inoxidable, con velocidad de agitación variable entre 0 y 1600 RPM y con control de temperatura; este reactor cuenta también con un manómetro, una válvula de muestreo y una canastilla para contener los catalizadores sólidos. En algunos casos se empleó una ampollita de vidrio conteniendo el catalizador, la cual se rompió una vez alcanzada la temperatura de reacción. En la fig. 3 se muestra el arreglo.

fig. 3 Diagrama del sistema de reacción

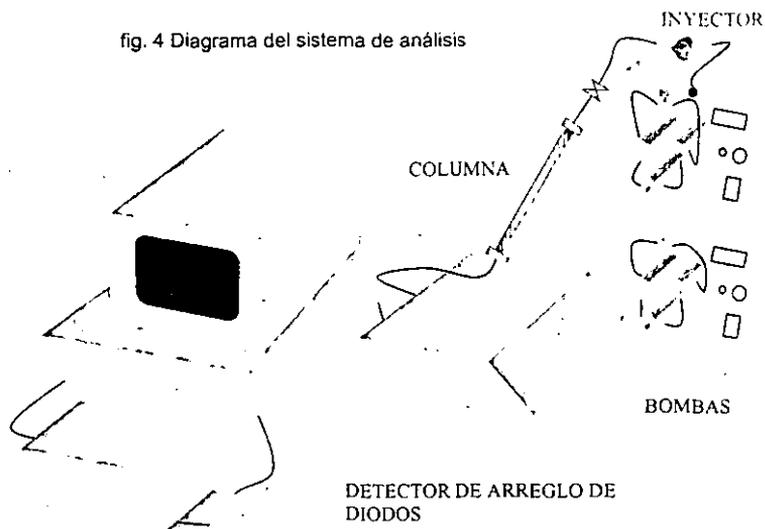


## 2.4 ANÁLISIS CUANTITATIVO DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

Una vez obtenida la muestra se procedió a su análisis; para cuantificar el ácido p-hidroxibenzoico y el propil éster se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución marca Waters con una columna marca phenomenex C-18 tipo Prodigy 5u 100A medida 260 X 4.5 mm, acoplado a un detector UV de arreglo de diodos, de longitud de onda variable; los disolventes empleados fueron metanol grado HPLC y agua desionizada como fase móvil, previamente filtrados y desgasificados. En la figura 4 se muestra el arreglo. El método empleado para el análisis consiste en pasar un flujo de 0.3 ml/min de agua y 0.6 ml/min de metanol durante 12 min. La sensibilidad del detector es tal que fue necesario diluir la muestra 10,000 veces con metanol y agua. Este cromatógrafo efectúa un barrido de longitudes de onda conforme transcurre el tiempo (cada minuto recorre todas las longitudes de onda comprendidas entre 225 y 550) y genera un espectro en tres dimensiones que se muestra en el Apéndice 4, con este espectro se seleccionó la longitud de onda de 254nm para realizar las curvas de calibración y el análisis de las muestras, ya que en dicha longitud de onda se observaron ambos picos bien separados, y con buena resolución para ser cuantificados. Las curvas de calibración para el ácido y el producto se muestran en el Apéndice 1,

También se empleó un titulador volumétrico Karl Fischer para la determinación de la concentración de agua en las muestras obtenidas del reactor; los resultados se muestran en el Apéndice 2.

fig. 4 Diagrama del sistema de análisis



Para la medición de propanol en las muestras se empleó un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 5890 series II con detector de ionización de flama acoplado con una estación de trabajo y una columna capilar Alitech AT-35 (0.53mm\*10 m Metil Silicón), el método cromatográfico de análisis fue el siguiente, se calentó el horno a 32°C, temperatura que se mantuvo por 2 minutos, después de lo cual se inició una rampa de calentamiento a 40°C/min hasta 200°C, en donde se mantuvo por 2 minutos más esta temperatura; la temperatura del detector se fijó en 240°C y la del inyector en 220°C. En este caso se diluyó la muestra 25 veces con etilenglicol. La elaboración de curvas de calibración permitió la determinación cuantitativa del propanol, en el apéndice 1 se muestra la curva de calibración del propanol.

## 2.5 CONDICIONES DE OPERACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se hicieron pruebas a diversas condiciones, en las cuales se exploró el tipo de catalizador, la temperatura de reacción, la concentración de catalizador y la relación molar de reactivos con el fin de observar el efecto de las variables de operación en la conversión y selectividad de propil parabeno. Asimismo se efectuaron pruebas reutilizando la resina varias veces para determinar la pérdida de actividad catalítica con el paso del tiempo. También se efectuaron experimentos para comparar el proceso heterogéneo contra el homogéneo, empleando ácido paratoluénsulfónico como catalizador.

Una operación típica del reactor consiste en cargar los reactivos (ácido p-hidroxibenzoico y propanol) en la concentración que se quiera, colocar la ampolleta de vidrio que contienen el catalizador y cerrar el reactor; calentar hasta obtener la temperatura deseada y posteriormente comenzar la agitación con lo cual se romperá la burbuja liberando al catalizador, inmediatamente se toma la muestra cero y se comienza a contar el tiempo; continuar la reacción cuidando de mantener la temperatura constante y tomando muestras a intervalos de tiempo adecuados (al inicio de la reacción se recomiendan intervalos cortos, al final se pueden prolongar más) hasta que se decida dar por terminada la reacción. El muestreo se efectuó purgando el tubo en un frasco en donde se acumulan todos los desechos y posteriormente se toma la muestra en un frasco previamente pesado. Después del muestreo se pesa nuevamente el frasco; lo mismo ocurrirá con el acumulado de purgas.

En las pruebas para analizar el efecto de la variación del tipo de catalizador se emplearon resina Amberlyst-15 seca y sin secar previamente, resina Amberlyst 131 seca y resina Amberlyst XN1010 seca; en este conjunto de pruebas la temperatura fue 126°C, la relación molar de reactivos de 8.5:1 y la concentración de catalizador fue de 2.5 meq/g ácido para escoger el catalizador más idóneo con el cual continuar con los experimentos.

Se efectuaron reacciones a 100°C, 116°C, 126°C y a 140°C. Con el fin de determinar la temperatura más adecuada para la reacción, buscando en todos los casos la conversión y selectividad hacia el propil parabeno máximas.

Posteriormente se varió la concentración de catalizador agregado a la carga, probando concentraciones entre 0.33 y 1.63 meq/g mezcla.

Se realizaron experimentos variando la relación molar de reactivos, con el fin de determinar la repercusión que tendría una disminución en el exceso empleado de propanol. Así se ensayaron relaciones de 4:1, 6.5:1, 8.5:1 y 10:1.

Finalmente se efectuaron pruebas empleando ácido paratoluensulfónico a las condiciones de operación de 140°C, relación molar de 10:1 y con una concentración de catalizador de 0.85 meq/g mezcla.

De aquí se desprendieron una serie de resultados que serán discutidos más adelante en la sección 4.

## 2.6 REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR Y PRUEBAS DE ESTABILIDAD

Con el fin de determinar la vida útil del catalizador se efectuaron pruebas empleando la resina durante varios experimentos obteniéndose los resultados experimentales mostrados en la sección 4.8. Asimismo se le efectuaron pruebas de caracterización a la resina como Análisis Térmico Diferencial, adsorción-desorción de nitrógeno, y quimisorción selectiva de amoníaco para determinación del número total de sitios ácidos (NTSA), tanto para resina nueva como usada, (Apéndice 6).

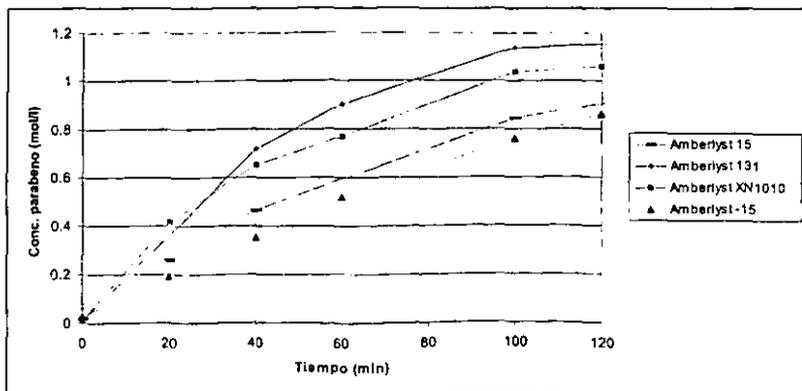
## 4. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

### 4.1 EFECTO DEL TIPO DE CATALIZADOR

En la variación del tipo de catalizador se obtuvieron los resultados mostrados en la

fig.

fig. Efecto del tipo de catalizador a Temperatura de 126°C, Relación molar 8.5:1

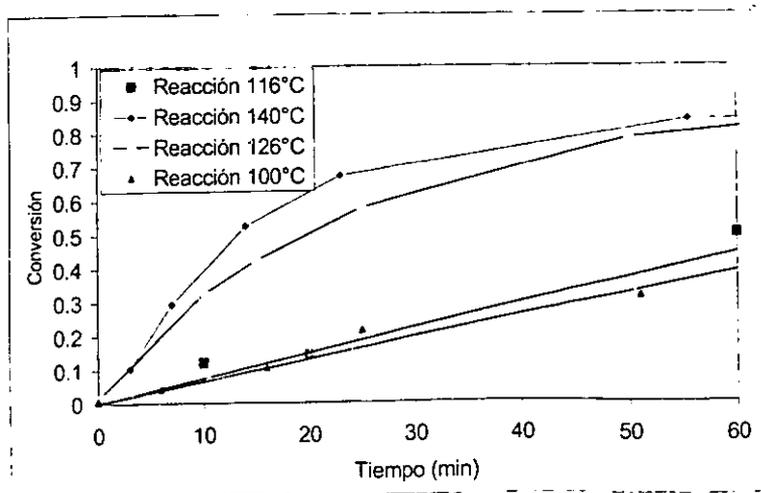


De donde se eligió la resina Amberlyst-131 para continuar las pruebas dado que muestra buena conversión y presenta estabilidad térmica a temperaturas de hasta 250°C (apéndice 6). Las anteriores pruebas se realizaron cargando el reactor con la mezcla de reacción incluyendo el catalizador; la muestra 0 se tomó en el momento de llegar a los 126°C. Estos resultados se pueden explicar dado que la resina Amberlyst-131 es una resina gel, con un porcentaje de entrecruzamiento muy bajo (8%), que al ser colocada en presencia de un disolvente se dilata y deja expuestos sitios ácidos internos.

#### 4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

Una vez seleccionada la resina Amberlyst-131 se efectuaron pruebas a diferentes temperaturas: 140, 126, 116 y 100°C con el fin de investigar el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión.

fig. 6 Efecto de la temperatura sobre la conversión; Relación molar 8.5:1, resina Amberlyst-131

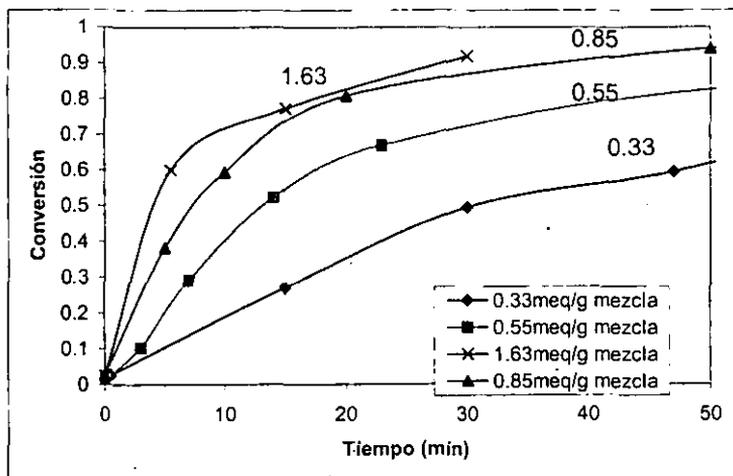


Se efectuó una prueba adicional a 180°C en donde se observó caída drástica de la selectividad así como promoción de gran número de reacciones secundarias, por lo que se decidió continuar las pruebas a 140°C. Estas pruebas se efectuaron conteniendo el catalizador en una cápsula de vidrio, y una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura deseada se liberó el catalizador. Se observó que con el incremento de la temperatura la conversión del ácido parahidroxibenzoico aumentó rápidamente, la fig. 6 muestra los datos experimentales, en donde este efecto se observa claramente, se observa que una temperatura de 140°C promueve conversiones altas aún en los primeros minutos de la reacción.

#### **4.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR**

Posteriormente se hicieron reacciones variando la cantidad de catalizador en el reactor con el fin de observar el impacto que tendría una disminución en la concentración de este, obteniéndose los resultados de la fig. 7.

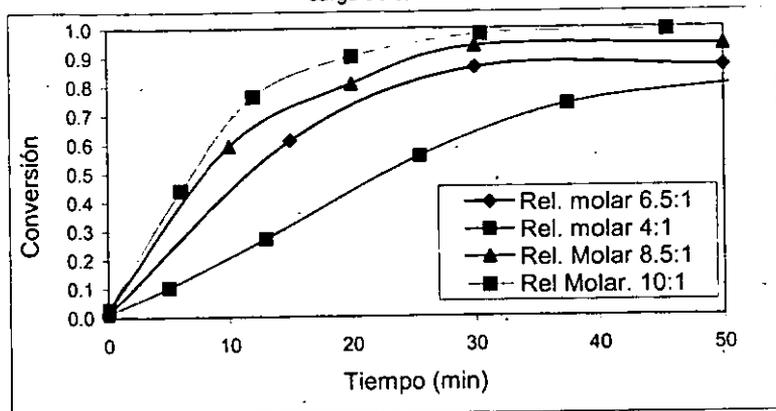
fig. 7 Variación de la carga de catalizador para la reacción a 140°C, Rel. Molar 8.5:1; catalizador resina A-131.



Se observa que en la proporción de 0.85 meq/g.mezcla se tiene un comportamiento similar al de la corrida con 1.63 meq/g.mezcla, es decir, al agregar casi el doble de carga (de 0.85 a 1.63) se obtiene una ganancia en conversión muy pequeña, esto es, a partir de los 15 minutos de iniciada la reacción se tienen conversiones con diferencias solamente de un 4% aproximadamente entre ambas; por lo cual se tomó la proporción de 0.85 meq/g.mezcla como una concentración adecuada para así minimizar la carga de catalizador sin tener un impacto negativo sobre la conversión, de esta manera se disminuyen los costos asociados a este.

#### 4.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE REACTIVOS

fig. 8 Variación de la relación molar de reactivos, Catalizador A-131, Temperatura 140°C, carga de catalizador



Con la concentración de catalizador de 0.85 meq/g.mezcla y la temperatura de 140°C se efectuaron reacciones agregando diferentes relaciones molares de reactivos, de donde se obtuvieron los datos de la fig. 8, de donde se observa que una relación molar de 10:1 de propanol:ácido sería la más adecuada, debido a que se llega a una conversión muy cercana al 100%, esto evita un paso adicional de separación del ácido residual al momento de la purificación.

Después de estas pruebas, las condiciones de operación recomendables se proponen como sigue:

Catalizador: Resina Amberlyst-131 lavada y seca

Temperatura de reacción de 140°C

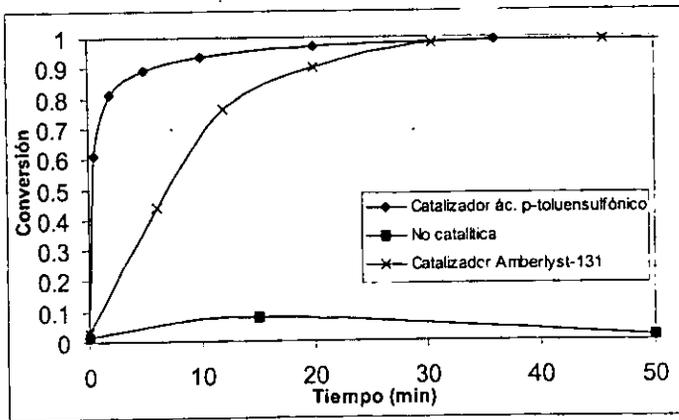
Concentración de catalizador de 0.85 meq/g.mezcla

Relación molar de reactivos 10:1

Tiempo de reacción 45 minutos

Posteriormente se efectuó un experimento con ácido paratoluensulfónico para comparar la conversión obtenida empleando catálisis heterogénea y homogénea bajo las mismas condiciones, en la fig. 9 se observan los resultados experimentales obtenidos. Asimismo se muestra una corrida sin catalizador.

fig. 9 Comparación catalizador líquido y sólido, Temperatura 140°C,  
Relación molar 10:1



En este experimento se observó como era de esperarse que el catalizador en un sistema homogéneo promueve una reacción muy rápida, esto es, se llega a una conversión de equilibrio cercana al 99% antes de los 30 minutos, mientras que

en el sistema heterogéneo es necesario esperar más de 30 minutos para tener la misma conversión de equilibrio cercana al 99%; pero dados los problemas generados por el uso de catalizadores líquidos antes expuestos, unos minutos más de operación en el reactor es justificable cuando se tienen otras ventajas en el empleo de un catalizador sólido contra uno líquido.

Por otro lado, se efectuó una prueba con la resina molida, observando una conversión muy similar a los 45 min. de operación que con la resina sin moler, lo cual demuestra que la difusión de los reactivos dentro de la resina no presenta grandes dificultades; se efectuó asimismo una prueba sin agitación obteniendo resultados similares.

#### **4.5 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS**

Para la obtención de los parámetros cinéticos, esto es, constante de rapidez y orden de reacción se empleó el método integral; en este método se toma una ecuación cinética, se integra y se comparan los datos calculados de concentración en función del tiempo contra los obtenidos experimentalmente, si el ajuste no es satisfactorio, se sugiere y ensaya una nueva ecuación cinética. El procedimiento es como sigue:

En un sistema de volumen constante, la expresión cinética para la desaparición del reactivo A se puede escribir de la siguiente forma:

$$r_a = -\frac{dC_a}{dt} = f(k, C)$$

si separamos los términos dependientes de la concentración de los independientes

$$-r_a = -\frac{dC_a}{dt} = kf(C)$$

Separando las variables se obtiene

$$-\frac{dC_a}{f(C)} = kdt$$

En donde  $f(C)$  debe contener concentraciones de sustancias que puedan expresarse en función de  $C_a$ . La integración de la ecuación anterior puede hacerse analítica o gráficamente, para obtener:

$$\int_{C_0}^{C_a} \frac{dC_a}{f(C_a)} = k \int dt = kt$$

Esta función de la concentración es proporcional al tiempo, por lo tanto una representación gráfica de los valores numéricos de la integral calculados a partir de los datos experimentales obtenidos frente al tiempo deberá dar como resultado una recta de pendiente  $k$  para esta ecuación particular.

Se observa si estos se distribuyen sobre una recta que pasa por el origen; en este caso se puede decir que la ecuación propuesta se ajusta a los datos. Si estos datos se distribuyen sobre una curva, se rechaza la ecuación ensayada y se propone otra. Este método es muy útil para estudiar reacciones sencillas; en el

caso particular de este trabajo es el método indicado dados los datos experimentales, es decir, obtención de concentraciones a intervalos de tiempo regulares.

Una cinética de primer orden irreversible queda de la siguiente forma:

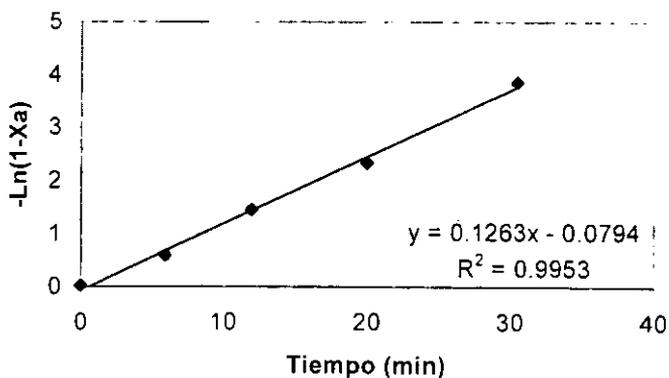
$$-\ln \frac{C_a}{C_{a0}} = kt$$

y en términos de conversión:

$$-\ln(1 - X_a) = k$$

El mejor modelo para esta reacción fue el de primer orden irreversible<sup>10</sup> para los primeros 30 minutos de reacción.(fig.10); esto puede ser explicado dado que se tiene un gran exceso de propanol en todo momento, lo cual ocasiona que el orden sea cero con respecto al propanol, esto es, se convierte en una reacción de pseudo primer orden.

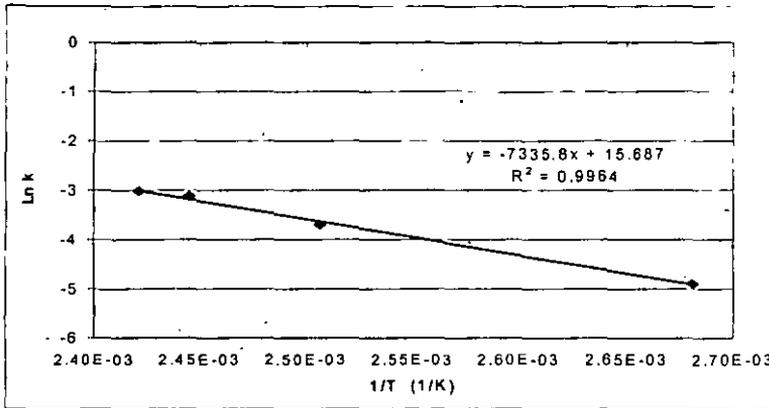
fig 10 Aplicación del modelo de primer orden irreversible para la reacción de



Aplicando el modelo de primer orden irreversible para las reacciones a diferentes temperaturas se obtienen las constantes de rapidez (k) a las diferentes

temperaturas que son las pendientes de cada una de las rectas que se obtienen para hacer una gráfica de Arrhenius (fig. 11).

fig. 11 Gráfica de Arrhenius para la reacción de obtención del propilparabeno



De la gráfica de  $\ln k$  vs  $1/T$ , (fig. 11) se tiene una pendiente igual a  $-E/R_g$  y la ordenada al origen será  $\ln A$ , de la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica:

$$\ln k = -\frac{E}{R_g} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A$$

De donde obtenemos lo siguiente:

$$\ln k = -7335.8 \frac{1}{T} + 15.687$$

Por lo tanto

$$\frac{E}{R_g} = 7335.8$$

$$E = 7335.8 \times 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 14576.23 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 61.03 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$A = 6.5 \times 10^6 \frac{1}{\text{min}}$$

De donde se obtiene la ecuación de Arrhenius para esta reacción

$$k = 6.5 \times 10^6 \ell^{-1} \text{min}^{-1} e^{-7335.8/T}$$

El valor alto de la energía de activación (E) es indicativo de que la resistencia a la transferencia de masa no es la etapa controlante, por lo tanto la reacción es controlada por la cinética.

Esta expresión de k puede introducirse en la ecuación de rapidez de reacción de primer orden irreversible y siendo la concentración inicial de ácido 1.34 mol/l se obtiene lo siguiente:

$$-\ln \frac{C_a}{C_{a_0}} = kt$$

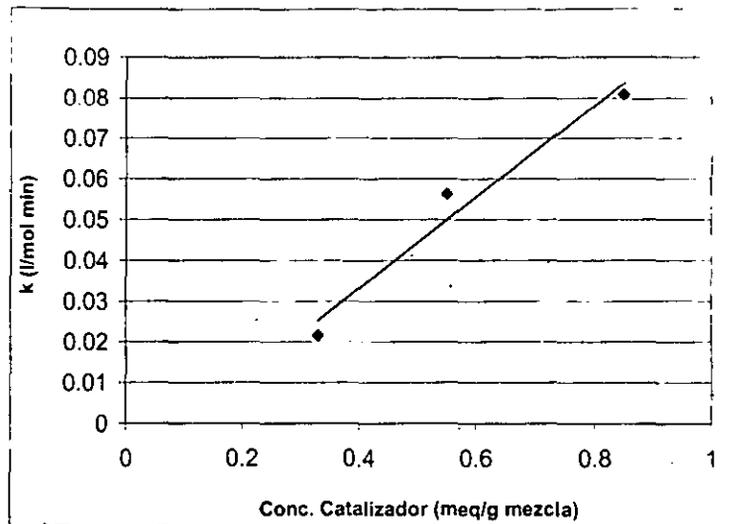
$$C_a = C_{a_0} e^{-kt}$$

$$Ca = 1.34 \ell \left[ 6.5 \times 10^6 \ell \frac{-7335.8}{T} \right] t$$

Obteniendo así una expresión que representa la concentración de ácido como función de la temperatura (T) y el tiempo (t).

Efectuando lo mismo para las reacciones en que se varió la concentración de catalizador se obtienen las constantes de rapidez para diferentes cargas de catalizador, mismas que pueden trazarse en la fig. 12 y tener así una idea del cambio en la constante de rapidez al variar la concentración de catalizador, esta gráfica nos muestra que la constante más grande se obtuvo al tener 0.85 meq/g. mezcla, esto nuevamente nos muestra que una relación de 0.85 meq/g. mezcla es la adecuada.

fig. 12 Variación de la constante de rapidez de reacción con la concentración de catalizador, Rel molar 8.5:1, Resina A-131



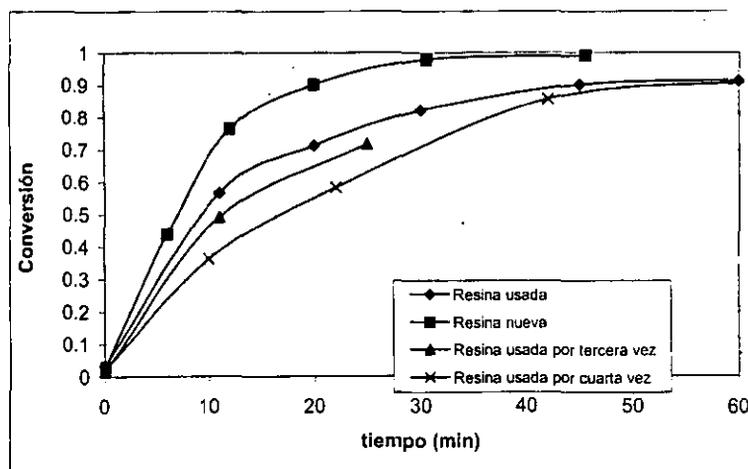
#### 4.8 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

La resina fue utilizada durante 260 minutos de operación (cuatro corridas) sin que hubiera una caída drástica en la actividad catalítica de corrida a corrida, sino más bien mostró un descenso de solamente 10% en conversión con respecto a la resina nueva. También se efectuó un experimento en que se dejó la reacción durante 6 horas continuas sin que se perdiera la actividad catalítica. Dentro de las pruebas de caracterización efectuadas a la resina se le efectuó un análisis térmico diferencial (ver apéndice 5), este análisis mostró que la resina tanto nueva como usada no presenta una pérdida de peso durante los primeros 250°C de

calentamiento, la pérdida significativa de peso se observa pasando los 250°C tanto para la resina nueva como para la usada.

Se efectuó también una determinación de acidez total y superficie específica para la resina nueva y usada, el reporte se puede observar en el apéndice 5, en este se observa que el número total de sitios ácidos (NTSA) no cambió con el uso.

fig. 13 Reutilización del catalizador, Resina A-131, relación molar 10:1, Temperatura 140°C.



## 5. MODELADO DE UNA SECUENCIA DE ETAPAS PARA SÍNTESIS DE PROPIL PARABENO

Para la producción de propil parabeno se propuso una secuencia de etapas que consiste en un reactor intermitente, un cristizador, un filtro de platos y una columna de destilación; en la fig. 14 se muestra dicha secuencia.

Para tener una idea de la operación completa de esta secuencia y obtener las condiciones de operación que requerirá el proceso se empleó el simulador de procesos Aspen Plus versión 9.3 de Aspen Technology; obteniéndose los resultados mostrados en el apéndice 6. Los datos para la simulación del reactor fueron los obtenidos experimentalmente, temperatura de reacción de  $140^{\circ}\text{C}$ , relación molar de reactivos de 10:1 y concentración de catalizador de 0.85 meq / g.mezcla, así como el factor preexponencial de  $6.5\text{E}6$  y la energía de activación de 61.03 kJ/mol de la ecuación de Arrhenius. En los resultados se observa que se alimentó al reactor (B2) con una carga de 0.7 kmol/hr de ácido y 7 kmol/hr de propanol, esto es obedeciendo a la relación molar de 10:1 de reactivos y dado que para satisfacer la demanda calculada se requiere producir 125 kg de parabeno/hr (0.7kmol/hr) (ver sección 6); el tiempo de reacción fue de 90 minutos, mientras que el tiempo total de ciclo del reactor se fijó en 120 minutos.

La conversión alcanzada después de 90 minutos de reacción fue del 99% contra 45 minutos obtenidos experimentalmente; esta diferencia puede deberse a factores de escalamiento.

De la torre de destilación B5 se obtiene por el domo propanol con una pureza del 99%, mientras que por el fondo se obtiene el agua producida durante la reacción. El exceso de propanol recuperado de esta manera puede ser almacenado en un tanque para ser cargado nuevamente al reactor en la siguiente reacción.

En los resultados de la simulación (Apéndice 6) se muestra el balance de materia y energía para el proceso tanto globalmente como por equipo. También se muestran todos los cálculos relativos al cristizador (B3), al filtro (D4) y la torre de destilación (B5).

En la figura 14 se observa un resumen del balance de materia por corriente.

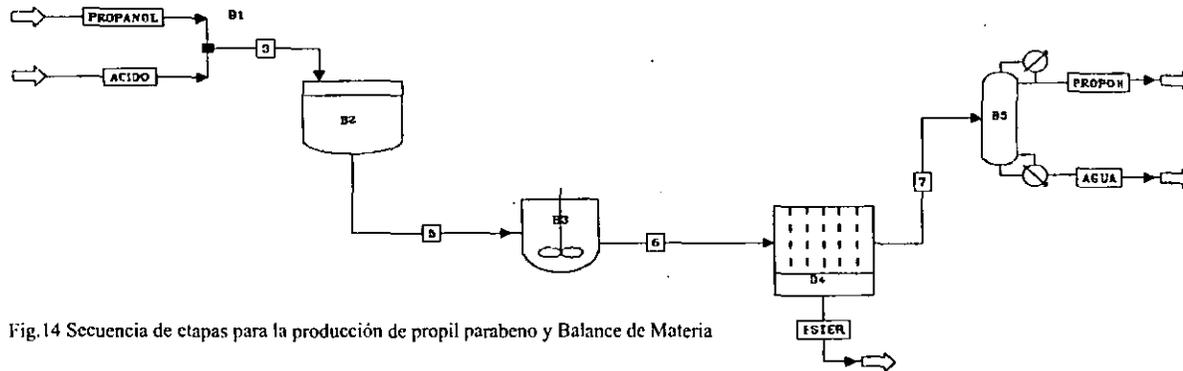


Fig.14 Secuencia de etapas para la producción de propil parabeno y Balance de Materia

	3	5	6	7	Propanol	Ácido	Éster	Propoh	Agua
Temperatura °C	103	140	3	3	140	25	33	133.8	164.4
Presión (kPa)	517.11	517.11	13.8	13.8	689.5	517.11	13.8	344.7	689.5
Ácido (kmol/hr)	0.6998	0.007	0.007	0.007	0	0.6998	4.4e-5	0	0.0068
Propanol (kmol/hr)	6.99	6.307	6.307	6.266	6.998	0	0.04	6.141	0.125
Éster (kmol/hr)	0	0.693	0.693	0.0099	0	0	0.683	0	0.0099
Agua (kmol/hr)	0	0.693	0.693	0.689	0	0	0.004	0.014	0.675

## 6. ASPECTOS ECONÓMICOS

México importa propil parabeno de Japón principalmente (tabla 5) esto representó en el año de 1998 un costo para México cercano a los 550 000 dólares.

Tabla 5 Importaciones definitivas de propil parabeno a México. Fuente: BANCOMEXT.

PAÍS	1995	1996	1997	1998
Alemania	93	7	6243	145
Brasil				11
Chile			4	
España		161		167
Estados Unidos de América	18 142	8 301	9 225	5 430
Francia		1 053	5292	12 626
Guatemala			4120	
Irlanda	389	865		407
Japón	38	252 138	407 119	508 323
Inglaterra	1 150	1 110	2 398	7 149
Suiza			7	30
TOTAL 11 países	19 812	263 635	434 408	534 288
Costo (US dlrs)				
Volumen (kg)	3 307	55 635	92 873	128 558

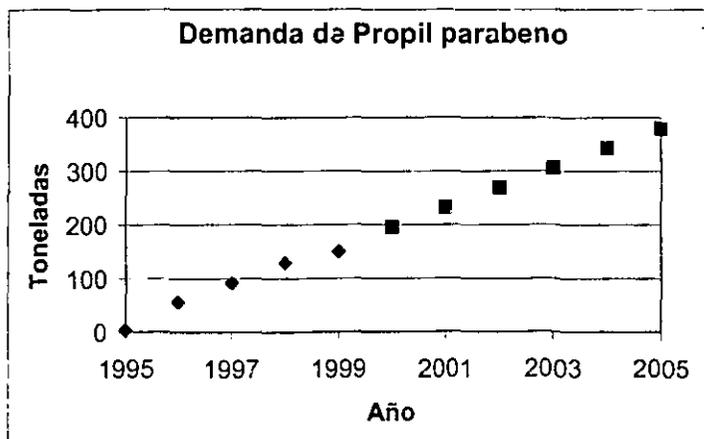
En la tabla 5 se observa un aumento en la demanda anual, así como en los costos asociados a la importación de este producto.

Tabla 6 Demanda anual de propil parabeno<sup>(13)</sup>

Año	Tons/año
1995	3
1996	56
1997	92
1998	129
1999	150
2000	196
2001	232.7
2002	269.4
2003	306.1
2004	342.8
2005	379.5

En la tabla 5 se muestra la demanda anual de propil parabeno calculada hasta el año 2005, a partir de los datos estadísticos obtenidos del año de 1995 a 1999<sup>(13)</sup>. Estos datos se muestran graficados en la fig. 15.

fig. 15 Demanda anual de propil parabeno en México<sup>(13)</sup>



Dado que la demanda de propil parabeno en México se ha ido incrementando aproximadamente de una forma lineal<sup>(13)</sup> hasta el año de 1999, se hizo una proyección hasta el año 2005, con lo cual se tomó como base el año 2003 y una producción de 300 000 kg/año(fig. 15).

Para estimar los costos de fabricación del propil parabeno, se procedió en cuatro etapas: rendimiento del producto por lote, costo de las materias primas, requerimientos directos de trabajo y razón de gastos generales a trabajo de operación.

La cantidad de materia prima requerida puede obtenerse del balance de materia. Empleando una demanda de 300 000 kg/año, se puede obtener la cantidad a producir diariamente, considerando una operación de 350 días al año y una jornada de 8 horas diarias:

$$\frac{300000\text{kg}}{\text{año}} \times \frac{1\text{año}}{300\text{días}} \times \frac{1\text{día}}{8\text{hrs laborables}} = 125 \frac{\text{kg}}{\text{hr}}$$

Considerando que la reacción se deberá llevar a cabo con un 99% de conversión, podemos saber la cantidad que se requiere de ácido parahidroxibenzoico. La tabla 7 muestra la cantidad de materias primas requeridas para producir 125 kg/hr de producto:

Tabla 67

Materia Prima	Precio (USdlls/kg)	Cantidad requerida (kg/hr)	Valor de Consumo (USdlls/hr)
Ácido p-hidroxibenzoico	2	96.8	193.6
Propanol	1.4	54	75.6
Resina A-131	9.13		
TOTAL		150.8	269.2

Dado que durante la fase experimental se encontró que la resina pierde su actividad solamente 5% al reutilizarse, no se tomó en cuenta el costo de esta, dicho costo se tomaría como inversión inicial. El costo de la materia prima por kg. de producto será entonces:

$$\frac{269.2 \frac{USdlls}{hr}}{125 \frac{kg}{hr}} = 2.15 \frac{USdlls}{kg}$$

Los requerimientos de trabajo relativos a la operación se presentan en la tabla 8

Tabla 8

Operación	Horas-hombre/lote
Preparación del reactor	1
Carga de reactivos	1
Calentamiento del reactor	1
Destilación	0.5
Empacado	0.5
TOTAL	4

El costo de mano de obra se obtiene multiplicando el número de horas-hombre/lote por el promedio del salario de operación: \$12.00/hr (1.25US dls/hr), esto es:

$$\frac{\$1.25\text{USdls}}{\text{hr}} \times \frac{4\text{hr}}{\text{lote}} = \frac{\$5\text{USdls}}{\text{lote}}$$

En un lote (2 hrs. de operación) se obtienen 250 kg. de producto:

$$\frac{\frac{\$5\text{USdls}}{\text{lote}}}{\frac{250\text{kg}}{\text{lote}}} = \frac{0.02\text{USdls}}{\text{kg}}$$

Para obtener los costos relacionados a la operación, se usó el factor de 1.65<sup>(16)</sup>:

$$\begin{aligned} \text{Costos asociados a la operación} &= 1.65 \times \text{costo de mano de obra} \\ &= 1.65 \times \frac{0.02\text{USdls}}{\text{kg}} = \frac{0.033\text{USdls}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

Este valor incluye mano de obra, supervisión, suministros de operación, laboratorio, etc.

A este valor se le agrega el costo de las materias primas:

$$\text{Costo de fabricación} = \frac{0.033\text{USdls}}{\text{kg}} + \frac{2.15\text{USdls}}{\text{kg}} = 2.183 \frac{\text{USdls}}{\text{kg}}$$

La utilidad bruta son las ganancias obtenidas:

Utilidad = Venta de producto - Costo de fabricación

Utilidad = 9.68 US dls/kg - 2.183 US dls/kg

Utilidad = 7.497 US dls/kg

Se puede también aplicar el concepto de Peters para la evaluación de rutas químicas, el cual relaciona el costo de los reactivos con el del valor comercial del producto; en esta relación los cocientes que se encuentran por arriba de 0.5 representan riesgo; en este caso se obtuvo el costo de fabricación, el cual se usará para obtener resultados más reales:

$P = \text{Costo de fabricación} / \text{Valor comercial del propil parabeno}$

$$P = \frac{2.183 \frac{\text{USdls}}{\text{kg}}}{9.68 \frac{\text{USdls}}{\text{kg}}} = 0.23$$

Este resultado indica que según el concepto de Peters esta es una inversión atractiva y no representa riesgo de pérdida económica.

## 7. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos concluir lo siguiente:

Las condiciones más adecuadas para obtener una conversión del 99% con un tiempo de reacción de 45 minutos son:

Temperatura	140°C
Relación molar de reactivos:	10:1
Tipo de catalizador:	Resina Amberlyst-131 seca
Concentración de catalizador:	0.85 meq/g mezcla

Con estas condiciones se obtuvo un producto con el 99% de pureza; la reacción de esterificación del ácido p-hidroxibenzoico y el propanol puede ser representada con un modelo cinético de primer orden irreversible, con los siguientes parámetros cinéticos:

$$A = 2.56 \times 10^6 \frac{1}{\text{min}}$$

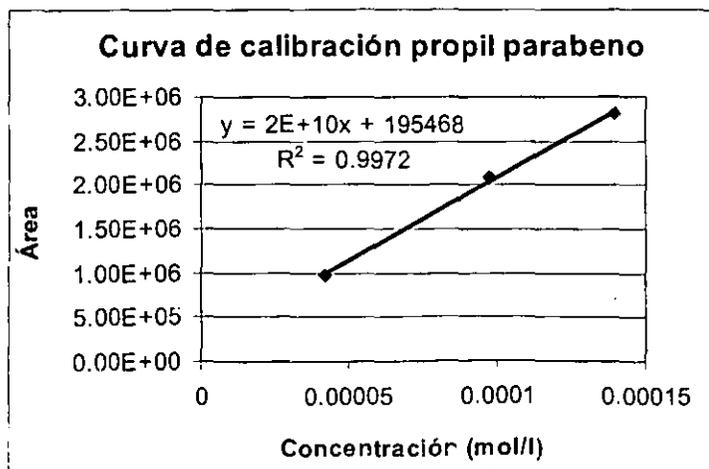
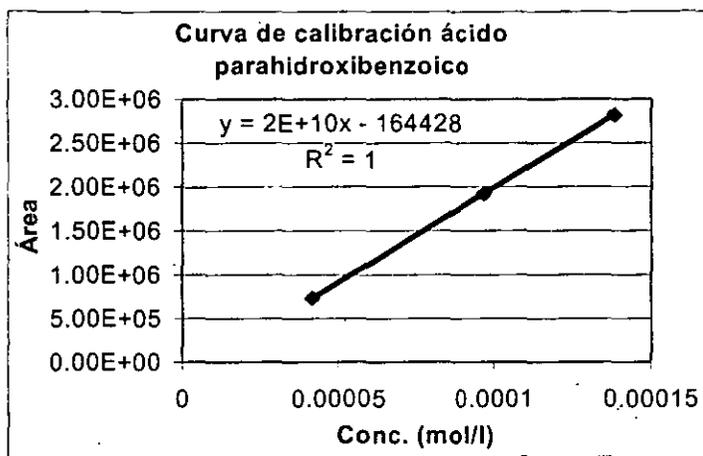
$$E = 61.03 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$k = 0.1263 \frac{\text{l}}{\text{molmin}}$$

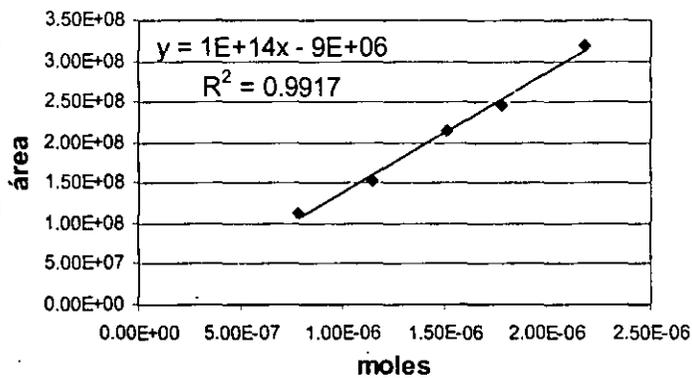
De acuerdo con la evaluación económica, el proyecto no representa riesgos económicos, obteniendo un cociente de Peters de 0.23, inferior a 0.5 que es el

cociente que representa una inversión con riesgo considerable; además de obtener una utilidad bruta de 7.497US dls/kg, con lo que podemos decir que el proyecto es rentable y atractivo

## APÉNDICE 1



**Curva de calibración propanol**



## APÉNDICE 2

Resultados obtenidos para las diferentes corridas experimentales

Reacción 140°C		Reacción 136°C	
Tiempo	Conversión	Tiempo	Conversión
0	0.0150592	0	0.43698017
3	0.10341701	10	0.68010237
7	0.29216175	20	0.76327575
14	0.52308003	30	0.88483685
23	0.67056202	50	0.93602047
35	0.86711457	70	0.94881638
55.5	0.83866551	90	0.94881638
120	0.84459838	308	0.93602047
		340	0.94881638

Tiempo	A-15	A-131	XN1010	A15 seca
0	0.015	0.02	0.015	0.02
20	0.44569778	0.74898128	0.45950888	0.52242786
40	0.46265589	0.77909485	0.67235583	0.61899912
60	0.61816596	0.8592255	0.76234406	0.69423715
80		0.90879096	0.83237106	0.66450941
100	0.63389099	0.91962923	0.85266224	
120	0.71284007	0.88198621	0.91192159	0.77541782
140	0.73345745	0.94214873	0.92309013	0.83431022

0.55meq./g.mezcla		0.85meq./g.mezcla	
Tiempo	Conversión	Tiempo	Conversión
0	0.0150592	0	0.02675865
3	0.10341701	2	0.10173196
7	0.29216175	5	0.38215529
14	0.52308003	10	0.59479122
23	0.67056202	20	0.80892694
35	0.86711457	30	0.93824592
55.5	0.83866551	50	0.94050053
120	0.84459838	70	0.93576252

1.63meq./g.mezcla		0.33meq./g. Mezcla	
Tiempo	Conversión	Tiempo	Conversión
0	0.026	0.5	0.02679432
4.5	0.58672785	5	0.14622452
5.5	0.60036781	15	0.2699518
15	0.77375604	30	0.49482825
30	0.91871465	47	0.59470976
		65	0.74379809

Resultados obtenidos para las diferentes corridas experimentales. Cont.

Catalizador ác. p-toluensulfónico		No catalítica	
Tiempo	Conversión	Tiempo	Conversión
0	0.015	0	0.015
0.5	0.61323898	15	0.0768
2	0.81176109	50	0.0133
5	0.89186762		
10	0.93374262		
20	0.97		
36	0.99		
54	0.99		

Rel. molar 6.5:1		Rel. molar 4:1	
Tiempo	Conv.	Tiempo	Conversión
0	0.01346725	0	1.19%
6	0.1717	5	10.21%
15	0.61310208	13	27.11%
30	0.86292492	25.5	55.79%
50	0.86596479	37.5	73.65%
		52	80.97%

Rel. Molar 8.5:1		Rel Molar. 10:1	
Tiempo	Conversión	Tiempo	Conversión
0	0.02675865	0	0.028
2	0.10173196	6	0.44086932
5	0.38215529	12	0.76526077
10	0.59479122	20	0.903
20	0.80892694	30.5	0.979
30	0.93824592	45.5	0.99125045
50	0.94050053		
70	0.93576252		

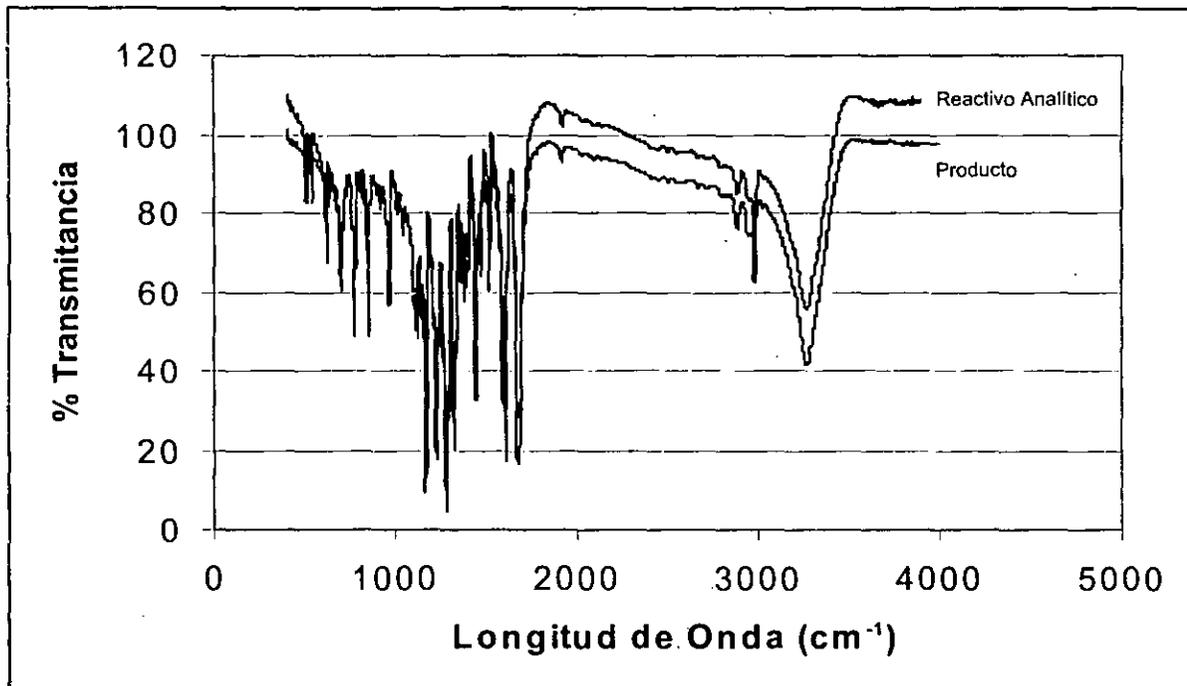
Resina usada		Resina nueva	
Tiempo	Conversión	Tiempo	Conversión
0	0.031779	0	0.02834544
5	0.48626753	2	0.10776467
11	0.56639336	5	0.4048171
20	0.71302522	10	0.63006234
30	0.82155639	20	0.85689631
45	0.90142198	30	0.9938839
60	0.91613476	50	0.99627221
		70	0.99125324

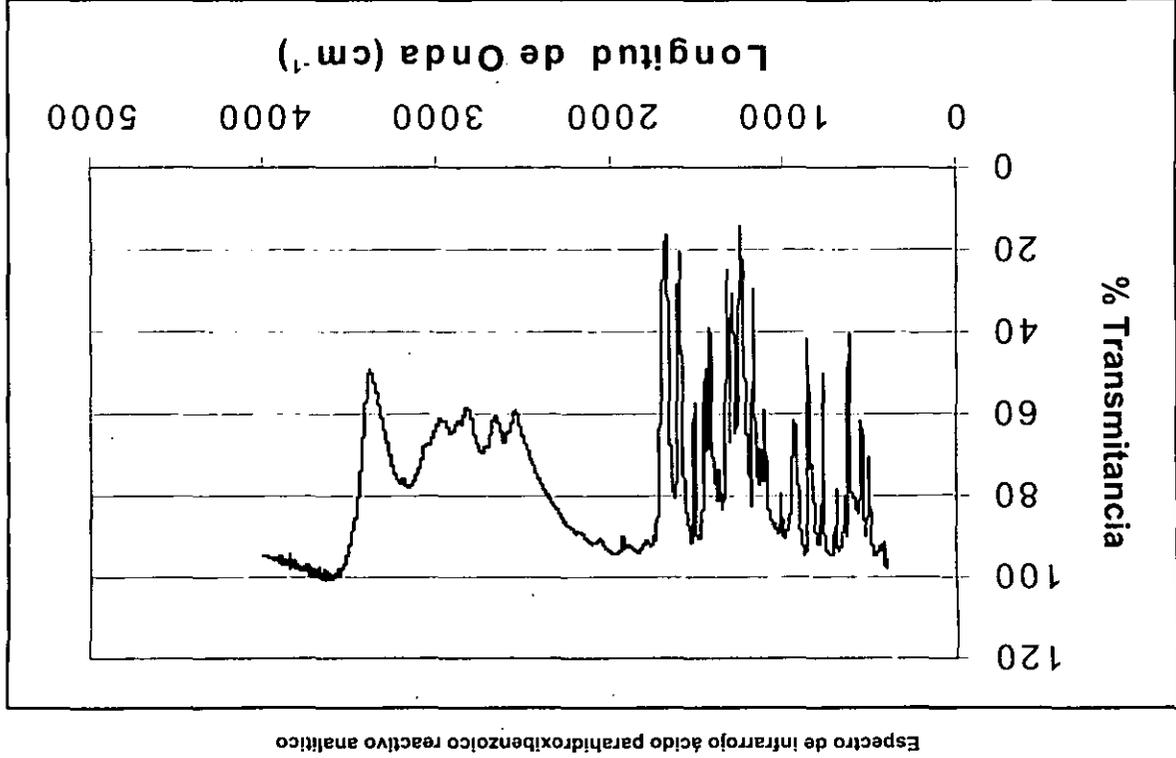
Resultados obtenidos para las diferentes corridas experimentales. Cont.

Resina usada por tercera vez		Resina usada por cuarta vez	
Tiempo	Conversión	Tiempo	Conversión
	0 0.0158895		0 0.021186
	11 0.49306468		10 0.36285788
	25 0.71738312		22 0.58342453
			42 0.85699919
			62 0.91201604

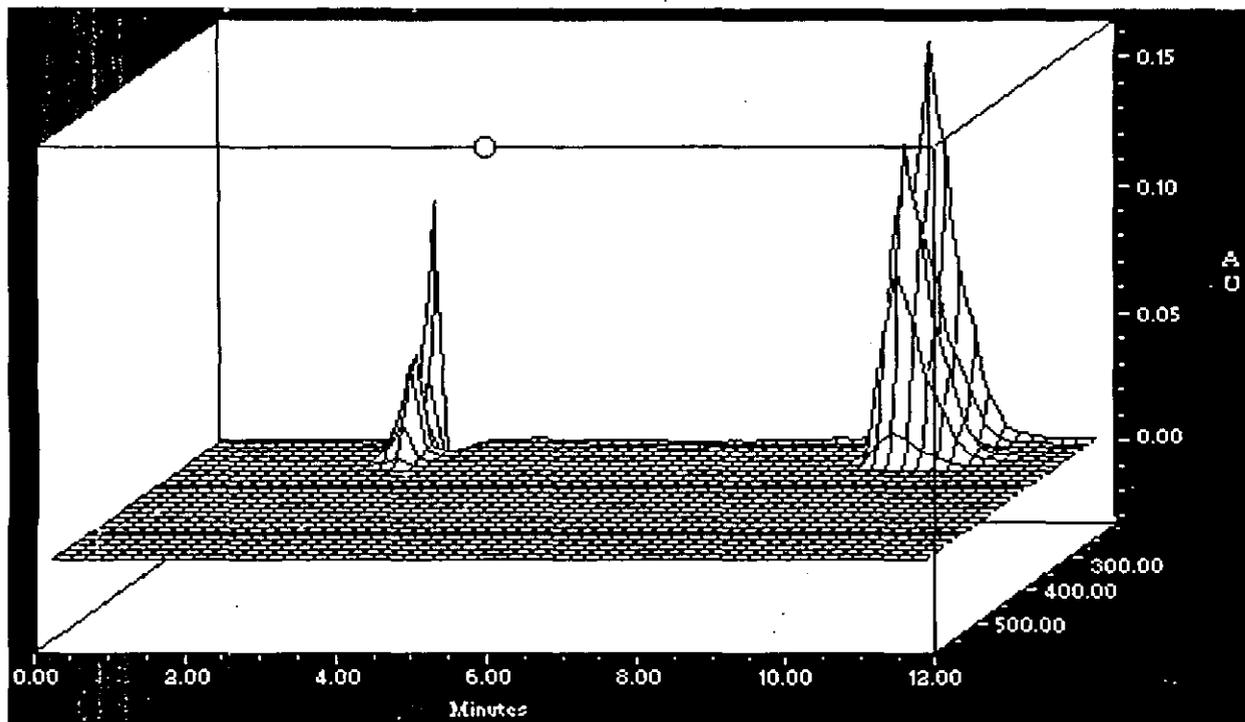
**Concentración de agua al término de la reacción en las muestras obtenidas del reactor**

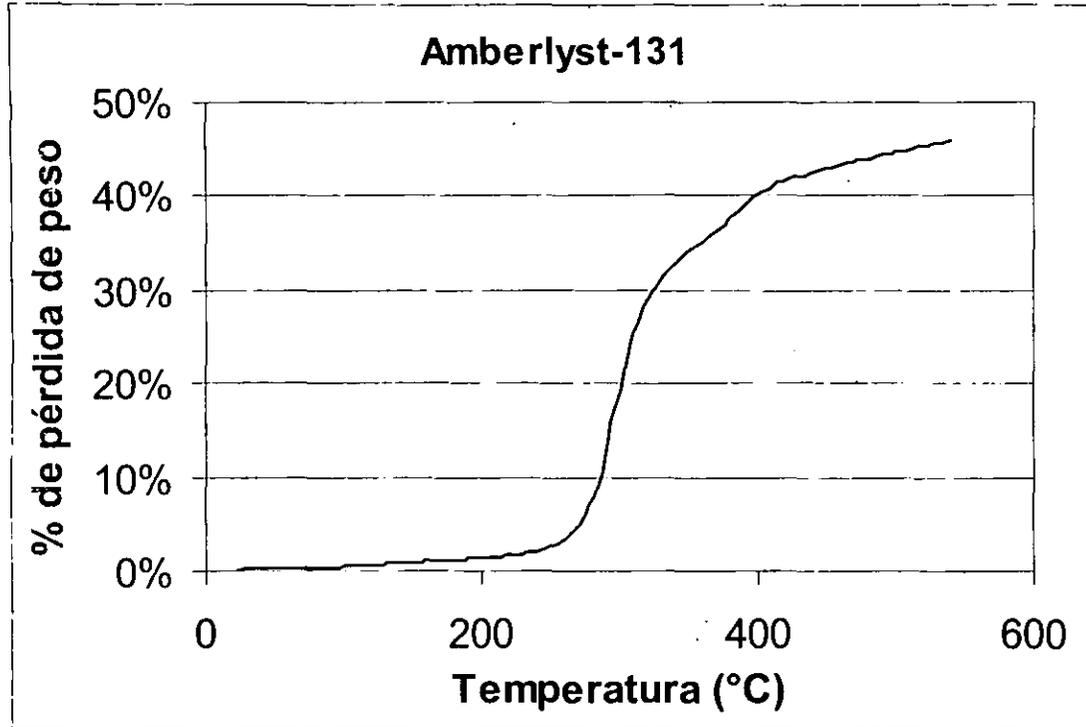
Reacción	Concentración (% peso)	Reacción	Concentración (% peso)
Resina A-XN1010	2.945	Resina usada	2.923
Resina A-131	3.006	Resina nueva	3.162
Ac. p-toluensulfónico	4.1	Resina usada por tercera vez	2.288
116°C	2.278	Resina usada por cuarta vez	2.903
136°C	3.404	Rel molar 6.5:1	2.763
100°C	2.234	Rel molar 4:1	2.584
126°C	3.302	Rel molar 8.5:1	2.987
0.33 meq/g mezcla	2.362	Rel molar 10:1	3.162
0.55 meq/g mezcla	2.696	Resina A-15 seca	2.662
0.85 meq/g mezcla	2.987	Resina A-15	2.338





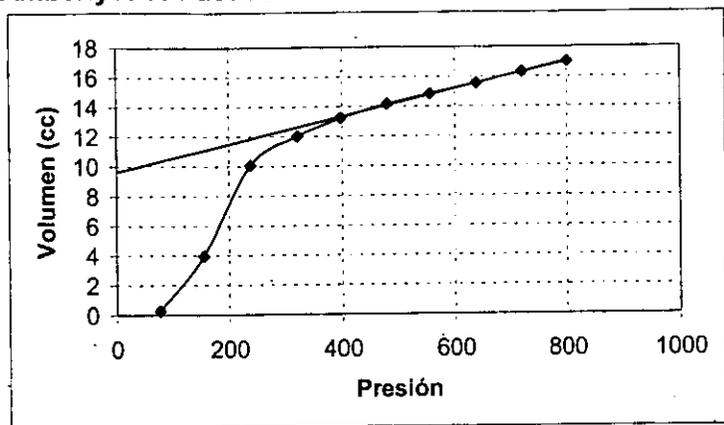
Barrido de longitud de onda a lo largo del tiempo, obtenido con el detector de arreglo de diodos





Análisis Termogravimétrico para la resina Amberlyst 131

**Determinación de Acidez Total (NTSA) para el catalizador  
Amberlyst 131 usado**



**REPORT FOR STATION 1**

**SAMPLE ID: A131USO4**

**SAMPLE WEIGHT: 0.0836 g**

**METAL TYPE: Platinum**

**METAL MOLECULAR WEIGHT: 195.08 g/mole**

**METAL DENSITY: 21.45g/cm<sup>3</sup>**

**METAL SURFACE AREA: 8 Å<sup>2</sup>**

**PERCENT METAL LOADING: 100 %**

**ADSORPTION STOICHIOMETRY: 1 atoms/molecule**

**GAS TYPE: Ammonia**

**CROSS-SECTIONAL AREA: 14.6 Å<sup>2</sup>**

**MOLECULAR WEIGHT: 17.03g/mole**

**CRITICAL TEMPERATURE: 405.7°K**

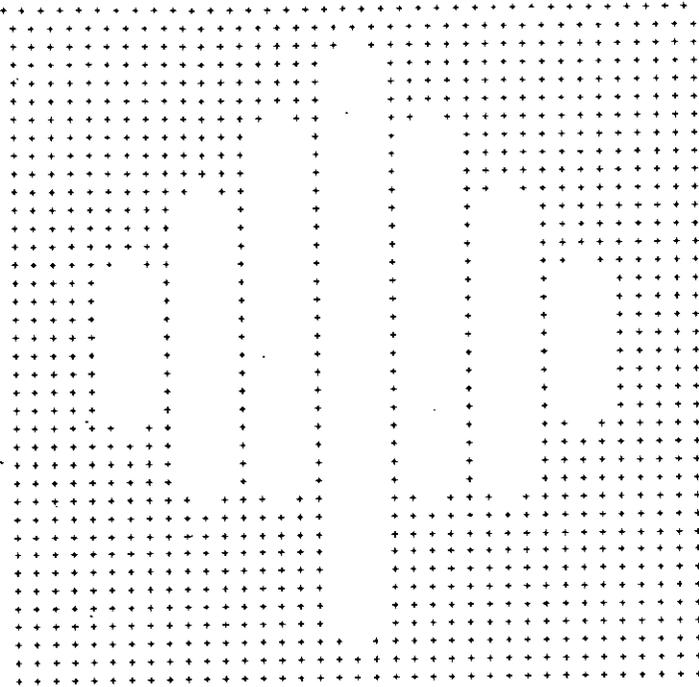
**CRITICAL DENSITY: 0.235g/cm<sup>3</sup>**

**ANALYSISTEMPERATURE: 40 °C**

**ANALYSISTIME: 286.1MINUTES**

**NTSA=4.459 mmol de NH<sup>3</sup>/g cat**

# APÉNDICE 6



AAAAA	SSSSS	PPPPP	EEEE	NN	N	PPPPP	L	U	U	SSSSS	TM
A A	S	P P	E	N N	N	P P	L	U	U	S	
AAAAA	SSSSS	PPPPP	EEEE	N	N N	PPPPP	L	U	U	SSSSS	
A A	S	P	E	N	NN	P	L	U	U	S	
A A	SSSSS	P	EEEE	N	N	P	LLLLL	UUUUU		SSSSS	

ASPEN PLUS IS A TRADEMARK OF  
 ASPEN TECHNOLOGY, INC.  
 TEN CANAL PARK  
 CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS 02141  
 617/577-0100

HOTLINE:  
 U.S.A. 617/577-0337  
 EUROPE (32) 2/726-9303

VERSION: PC-DOS  
 RELEASE: 9.3-1  
 INSTALLATION: UNAM-PC  
 ASPEN PLUS VER: PC-DOS

JANUARY 20, 1998  
 TUESDAY  
 1:58:53 P.M.  
 INST: UNAM-PC 01/20/98 PAGE

REL: 9.3-1

I

ASPEN PLUS (TM) IS A PROPRIETARY PRODUCT OF ASPEN TECHNOLOGY, INC.  
 (ASPENTECH), AND MAY BE USED ONLY UNDER AGREEMENT WITH ASPENTECH.  
 RESTRICTED RIGHTS LEGEND: USE, REPRODUCTION, OR DISCLOSURE BY THE  
 U.S. GOVERNMENT IS SUBJECT TO RESTRICTIONS SET FORTH IN

(i) FAR 52.227-14, Alt. III, (ii) FAR 52.227-19, (iii) DFARS 252.227-7013(c)(1)(ii), or (iv) THE ACCOMPANYING LICENSE AGREEMENT, AS APPLICABLE. FOR PURPOSES OF THE FAR, THIS SOFTWARE SHALL BE DEEMED TO BE "UNPUBLISHED" AND LICENSED WITH DISCLOSURE PROHIBITIONS.  
 CONTRACTOR/SUBCONTRACTOR: ASPEN TECHNOLOGY, INC. TEN CANAL PARK, CAMBRIDGE, MA 02141.

TABLE OF CONTENTS

RUN CONTROL SECTION.....	1
RUN CONTROL INFORMATION.....	1
FLWSHEET SECTION.....	2
FLWSHEET CONNECTIVITY BY STREAMS.....	2
FLWSHEET CONNECTIVITY BY BLOCKS.....	2
COMPUTATIONAL SEQUENCE.....	2
OVERALL FLWSHEET BALANCE.....	2
PHYSICAL PROPERTIES SECTION.....	3
COMPONENTS.....	3
PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION.....	4
PURE COMPONENT PARAMETERS.....	4
U-O-S BLOCK SECTION.....	16
BLOCK: B1           MODEL: MIXER.....	16
BLOCK: B2           MODEL: RBATCH.....	16
BLOCK: B3           MODEL: CRYSTALLIZER.....	28
BLOCK: B4           MODEL: FILTER.....	29
BLOCK: B5           MODEL: DSTWU.....	30
STREAM SECTION.....	32
3 5 6 7 ACIDO.....	32
AGUA ESTER PROPANOL PROPOH.....	34
PROBLEM STATUS SECTION.....	36
BLOCK STATUS.....	36

RUN CONTROL SECTION

RUN CONTROL INFORMATION

-----

THIS COPY OF ASPEN PLUS LICENSED TO UNIV. NACIONAL AUTONOMA MEXICO

TYPE OF RUN: EDIT

INPUT FILE NAME: \_1536blg.inm

INPUT PROBLEM DATA FILE NAME : \_1536blg VERSION NO. 1

OUTPUT PROBLEM DATA FILE NAME: \_5809blg VERSION NO. 1

LOCATED IN:

PDF SIZE USED FOR INPUT TRANSLATION:

NUMBER OF FILE RECORDS (PSIZE) =	0
NUMBER OF IN-CORE RECORDS =	256
PSIZE NEEDED FOR SIMULATION =	1

CALLING PROGRAM NAME: apmain  
LOCATED IN: c:\AP93\xeq

SIMULATION REQUESTED FOR ENTIRE FLOWSHEET

FLWSHEET SECTION

FLWSHEET CONNECTIVITY BY STREAMS

STREAM	SOURCE	DEST	STREAM	SOURCE	DEST
ACIDO	----	B1	PROPANOL	----	B1
3	B1	B2	5	B2	B3
6	B3	B4	7	B4	B5
ESTER	B4	----	PROPOH	B5	----
AGUA	B5	----			

FLWSHEET CONNECTIVITY BY BLOCKS

BLOCK	INLETS	OUTLETS
B1	PROPANOL ACIDO	3
B2	3	5
B3	5	6
B4	6	7 ESTER
B5	7	PROPOH AGUA

COMPUTATIONAL SEQUENCE

SEQUENCE USED WAS:  
B1 B2 B3 B4 B5

OVERALL FLOWSHEET BALANCE

CONVENTIONAL COMPONENTS (KMOL/SEC)	*** MASS AND ENERGY BALANCE ***		RELATIVE DIFF.
	IN	OUT	
ACIDO	0.194444E-03	0.190667E-05	0.990194
ESTER	0.000000E+00	0.192538E-03	-1.00000
PROPANOL	0.194444E-02	0.175191E-02	0.990194E-01
AGUA	0.000000E+00	0.192538E-03	-1.00000
TOTAL BALANCE			
MOLE (KMOL/SEC)	0.213889E-02	0.213889E-02	-0.887197E-07
MASS (KG/SEC )	0.143710	0.143710	-0.237949E-06
ENTHALPY (WATT )	-547164.	-551416.	0.771088E-02

PHYSICAL PROPERTIES SECTION

COMPONENTS

-----

ID	TYPE	FORMULA	NAME OR ALIAS	REPORT NAME
ACIDO	C	C7H6O3	MISSING	ACIDO
ESTER	C	C10H12O3	MISSING	ESTER
PROPANOL	C	C3H8O-1	C3H8O-1	PROPANOL
AGUA	C	H2O	H2O	AGUA

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS

-----  
 COMPONENT ID: ACIDO FORMULA: C7H6O3  
 -----

PROPERTY NAME ESTIMATION	PARAMETER NAME	ESTIMATED VALUE	UNITS	METHOD OF
-----	-----	-----	-----	-----
NORMAL BOILING POINT	TB	612.37	K	JOBACK
CRITICAL TEMPERATURE	TC	855.65	K	JOBACK
CRITICAL PRESSURE	PC	0.57305E+07	N/SQM	JOBACK
CRITICAL VOLUME	VC	0.3095	CUM/KMOL	JOBACK
CRITICAL COMPRESSIBILITY	ZC	0.2493		
DEFINITION				
FACTOR				
IDEAL GAS CP AT 300 K		0.13933E+06	J/KMOL-K	JOBACK
AT 500 K		0.20900E+06		
AT 1000 K		0.29514E+06		
STANDARD HEAT OF FORMATION	DHFORM	-0.47886E+09	J/KMOL	JOBACK
STANDARD FREE ENERGY OF FORMATION	DGFORM	-0.37806E+09	J/KMOL	JOBACK
VAPOR PRESSURE AT TB		0.10132E+06	N/SQM	RIEDEL
AT 0.9*TC		0.19014E+07		
AT TC		0.57305E+07		
ACENTRIC FACTOR	OMEGA	0.9026		LEE-KESL
HEAT OF VAP AT TB	DHVLB	0.75599E+08	J/KMOL	
DEFINITION				
LIQUID MOL VOL AT TB	VB	0.13580	CUM/KMOL	LEBAS
PARACHOR	PARC	271.40		PARACHOR

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS (CONTINUED)

-----  
 TEMPERATURE-DEPENDENT PROPERTIES  
 -----

PROPERTY NAME ESTIMATION	PARAMETER NAME (EL)	PARAMETER VALUES	UNITS	METHOD OF	
-----	-----	-----	-----	-----	
IDEAL GAS HEAT CAPACITY	CPIG	(1)	-41700.	K,J/KMOL-K	JOBACK
		(2)	795.30		
		(3)	-0.71716		
		(4)	0.25870E-03		
		(5)	0.		
		(6)	0.		
		(7)	273.15		
		(8)	573.15		
		(9)	36029.		
		(10)	20.218		
		(11)	1.5000		
VAPOR PRESSURE	PLXANT	(1)	119.60	K,N/SQM	RIEDEL
		(2)	-16749.		
		(3)	0.		
		(4)	0.		
		(5)	-12.591		
		(6)	0.13856E-17		
		(7)	6.0000		
		(8)	273.15		
		(9)	573.15		
HEAT OF VAPORIZATION DEFINITION	DHVLT	(1)	0.11073E+09	K,J/KMOL	
		(2)	273.15		
		(3)	0.34392		
		(4)	0.32770		
		(5)	273.15		
MOLAR VOLUME	RKTZRA	0.27169		LEBAS	
VAPOR VISCOSITY	MUVDIP	(1)	0.20704E-07	K,N-SEC/SQM	REICHENB
		(2)	1.0007		
		(3)	0.		
		(4)	0.		
		(5)	0.		
		(6)	273.15		
		(7)	573.15		
LIQUID VISCOSITY	MULAND	(1)	-13.836	K,N-SEC/SQM	ORRICK-E
		(2)	3254.0		
		(3)	-0.82179E-11		

(4) 273.15  
(5) 573.15

ASPEN PLUS VER: PC-DOS REL: 9.3-1 INST: UNAM-PC 01/20/98 PAGE 6

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS (CONTINUED)

LIQ THERM CONDUCTIVITY KLDIP (1) 0.18472 K,WATT/M-K SATO-  
RIEDEL

(2) -0.11422E-03  
(3) -0.75595E-07  
(4) 0.89881E-10  
(5) -0.92435E-13  
(6) 273.15  
(7) 573.15

LIQUID SURFACE TENSION SIGDIP (1) 0.14763 K,N/M BROCK-  
BIRD

(2) 1.2222  
(3) 0.31268E-07  
(4) -0.42570E-07  
(5) 0.21470E-07  
(6) 273.15  
(7) 573.15

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS (CONTINUED)

-----  
 DEVIATIONS IN REGRESSING TEMPERATURE-DEPENDENT PROPERTIES  
 -----

HEAT OF VAPORIZATION

METHOD = DEFINITI

POINT NO.	TEMP (K)	HEAT OF VAPORIZATION (J/KMOL )		% ERROR
		DATA	CALCULATED	
1	273.15	0.1107E+09	0.1107E+09	0.05
2	306.48	0.1072E+09	0.1072E+09	-0.02
3	339.82	0.1037E+09	0.1037E+09	-0.04
4	373.15	0.1003E+09	0.1002E+09	-0.03
5	406.48	0.9683E+08	0.9683E+08	0.00
6	439.82	0.9343E+08	0.9345E+08	0.03
7	473.15	0.9006E+08	0.9009E+08	0.04
8	506.48	0.8670E+08	0.8671E+08	0.01
9	539.82	0.8332E+08	0.8331E+08	-0.02
10	573.15	0.7984E+08	0.7983E+08	-0.01

VAPOR VISCOSITY

METHOD = REICHENB

POINT NO.	TEMP (K)	VAPOR VISCOSITY (N-SEC/SQM )		% ERROR
		DATA	CALCULATED	
1	273.15	0.5670E-05	0.5676E-05	0.10
2	306.48	0.6367E-05	0.6369E-05	0.03
3	339.82	0.7064E-05	0.7062E-05	-0.03
4	373.15	0.7760E-05	0.7756E-05	-0.06
5	406.48	0.8456E-05	0.8449E-05	-0.08
6	439.82	0.9149E-05	0.9142E-05	-0.08
7	473.15	0.9841E-05	0.9836E-05	-0.05
8	506.48	0.1053E-04	0.1053E-04	-0.01
9	539.82	0.1122E-04	0.1122E-04	0.05
10	573.15	0.1190E-04	0.1192E-04	0.13

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS (CONTINUED)

LIQUID VISCOSITY

METHOD = ORRICK-E

POINT NO.	TEMP (K)	LIQUID VISCOSITY (N-SEC/SQM )		% ERROR
		DATA	CALCULATED	
1	273.15	0.1461	0.1461	0.00
2	306.48	0.3998E-01	0.3998E-01	0.00
3	339.82	0.1411E-01	0.1411E-01	0.00
4	373.15	0.5999E-02	0.5999E-02	0.00
5	406.48	0.2934E-02	0.2934E-02	0.00
6	439.82	0.1600E-02	0.1600E-02	0.00
7	473.15	0.9499E-03	0.9499E-03	0.00
8	506.48	0.6041E-03	0.6041E-03	0.00
9	539.82	0.4063E-03	0.4063E-03	0.00
10	573.15	0.2861E-03	0.2861E-03	0.00

LIQ THERM CONDUCTIVITY

METHOD = SATO-RIE

POINT NO.	TEMP (K)	LIQ THERM CONDUCTIVITY (WATT/M-K )		% ERROR
		DATA	CALCULATED	
1	273.15	0.1492	0.1492	0.00
2	306.48	0.1444	0.1444	0.00
3	339.82	0.1395	0.1395	0.00
4	373.15	0.1344	0.1344	0.00
5	406.48	0.1293	0.1293	0.00
6	439.82	0.1240	0.1240	0.00
7	473.15	0.1186	0.1186	0.00
8	506.48	0.1131	0.1131	0.00
9	539.82	0.1073	0.1073	0.00
10	573.15	0.1014	0.1014	0.00

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS (CONTINUED)

LIQUID SURFACE TENSION

METHOD = BROCK-BI

POINT NO.	TEMP (K)	LIQUID SURFACE TENSION (N/M)		% ERROR
		DATA	CALCULATED	
1	273.15	0.9227E-01	0.9227E-01	0.00
2	306.48	0.8586E-01	0.8586E-01	0.00
3	339.82	0.7953E-01	0.7953E-01	0.00
4	373.15	0.7330E-01	0.7330E-01	0.00
5	406.48	0.6716E-01	0.6716E-01	0.00
6	439.82	0.6112E-01	0.6112E-01	0.00
7	473.15	0.5518E-01	0.5518E-01	0.00
8	506.48	0.4936E-01	0.4936E-01	0.00
9	539.82	0.4367E-01	0.4367E-01	0.00
10	573.15	0.3810E-01	0.3810E-01	0.00

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS (CONTINUED)

-----  
 COMPONENT ID: ESTER      FORMULA: C10H12O3  
 -----

PROPERTY NAME ESTIMATION	PARAMETER NAME	ESTIMATED VALUE	UNITS	METHOD OF
-----	-----	-----	-----	-----
NORMAL BOILING POINT	TB	593.72	K	JOBACK
CRITICAL TEMPERATURE	TC	814.95	K	JOBACK
CRITICAL PRESSURE	PC	0.34889E+07	N/SQM	JOBACK
CRITICAL VOLUME	VC	0.4795	CUM/KMOL	JOBACK
CRITICAL COMPRESSIBILITY	ZC	0.2469		
DEFINITION				
FACTOR				
IDEAL GAS CP AT 300 K		0.21026E+06	J/KMOL-K	JOBACK
AT 500 K		0.31161E+06		
AT 1000 K		0.44724E+06		
STANDARD HEAT OF FORMATION	DHFORM	-0.50779E+09	J/KMOL	JOBACK
STANDARD FREE ENERGY OF FORMATION	DGFORM	-0.31926E+09	J/KMOL	JOBACK
VAPOR PRESSURE AT TB		0.10132E+06	N/SQM	RIEDEL
AT 0.9*TC		0.12329E+07		
AT TC		0.34889E+07		
ACENTRIC FACTOR	OMEGA	0.7858		LEE-KESL
HEAT OF VAP AT TB	DHVLB	0.65636E+08	J/KMOL	
DEFINITION				
LIQUID MOL VOL AT TB	VB	0.20140	CUM/KMOL	LEBAS
PARACHOR	PARC	396.90		PAPACHOR

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS (CONTINUED)

-----  
 TEMPERATURE-DEPENDENT PROPERTIES  
 -----

PROPERTY NAME ESTIMATION	PARAMETER NAME (EL)	PARAMETER VALUES	UNITS	METHOD OF	
-----	-----	-----	-----	-----	
IDEAL GAS HEAT CAPACITY	CPIG	(1)	-23618.	K,J/KMOL-K	JOBACK
		(2)	974.72		
		(3)	-0.71316		
		(4)	0.20930E-03		
		(5)	0.		
		(6)	0.		
		(7)	273.15		
		(8)	573.15		
		(9)	36029.		
		(10)	34.922		
		(11)	1.5000		
VAPOR PRESSURE	PLXANT	(1)	107.04	K,N/SQM	RIEDEL
		(2)	-14532.		
		(3)	0.		
		(4)	0.		
		(5)	-11.135		
		(6)	0.16909E-17		
		(7)	6.0000		
		(8)	273.15		
		(9)	573.15		
HEAT OF VAPORIZATION DEFINITION	DHVLWT	(1)	0.95525E+08	K,J/KMOL	
		(2)	273.15		
		(3)	0.34550		
		(4)	0.27057		
		(5)	273.15		
MOLAR VOLUME	RKTZRA	0.26138		LEBAS	
VAPOR VISCOSITY	MUVDIP	(1)	0.18479E-07	K,N-SEC/SQM	REICHENB
		(2)	0.99910		
		(3)	0.		
		(4)	0.		
		(5)	0.		
		(6)	273.15		
		(7)	573.15		
LIQUID VISCOSITY	MULAND	(1)	-14.418	K,N-SEC/SQM	ORRICK-E
		(2)	3201.0		
		(3)	0.		

(4) 273.15  
(5) 573.15

ASPEN PLUS VER: PC-DOS REL: 9.3-1 INST: UNAM-PC 01/20/98 PAGE 12

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS (CONTINUED)

RIEDEL	LIQ THERM CONDUCTIVITY	KLDIP	(1)	0.16495	K,WATT/M-K	SATO-
			(2)	-0.10220E-03		
			(3)	-0.94696E-07		
			(4)	0.12683E-09		
			(5)	-0.12143E-12		
			(6)	273.15		
			(7)	573.15		
BIRD	LIQUID SURFACE TENSION	SIGDIP	(1)	0.96541E-01	K,N/M	BROCK-
			(2)	1.2222		
			(3)	-0.23697E-07		
			(4)	0.30725E-07		
			(5)	-0.14784E-07		
			(6)	273.15		
			(7)	573.15		

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS (CONTINUED)

-----  
 DEVIATIONS IN REGRESSING TEMPERATURE-DEPENDENT PROPERTIES  
 -----

HEAT OF VAPORIZATION

METHOD = DEFINITI

POINT NO.	TEMP (K)	HEAT OF VAPORIZATION (J/KMOL )		% ERROR
		DATA	CALCULATED	
1	273.15	0.9555E+08	0.9552E+08	-0.02
2	306.48	0.9247E+08	0.9246E+08	-0.02
3	339.82	0.8941E+08	0.8942E+08	0.01
4	373.15	0.8636E+08	0.8640E+08	0.04
5	406.48	0.8334E+08	0.8339E+08	0.05
6	439.82	0.8034E+08	0.8037E+08	0.03
7	473.15	0.7734E+08	0.7732E+08	-0.02
8	506.48	0.7428E+08	0.7422E+08	-0.08
9	539.82	0.7110E+08	0.7105E+08	-0.07
10	573.15	0.6770E+08	0.6775E+08	0.08

VAPOR VISCOSITY

METHOD = REICHENB

POINT NO.	TEMP (K)	VAPOR VISCOSITY (N-SEC/SQM )		% ERROR
		DATA	CALCULATED	
1	273.15	0.5016E-05	0.5022E-05	0.12
2	306.48	0.5632E-05	0.5634E-05	0.03
3	339.82	0.6248E-05	0.6246E-05	-0.03
4	373.15	0.6864E-05	0.6859E-05	-0.07
5	406.48	0.7478E-05	0.7471E-05	-0.09
6	439.82	0.8090E-05	0.8083E-05	-0.09
7	473.15	0.8700E-05	0.8695E-05	-0.06
8	506.48	0.9308E-05	0.9307E-05	-0.01
9	539.82	0.9913E-05	0.9919E-05	0.06
10	573.15	0.1051E-04	0.1053E-04	0.15

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS (CONTINUED)

LIQUID VISCOSITY

METHOD = ORRICK-E

POINT NO.	TEMP (K)	LIQUID VISCOSITY (N-SEC/SQM )		% ERROR
		DATA	CALCULATED	
1	273.15	0.6726E-01	0.6726E-01	0.00
2	306.48	0.1880E-01	0.1880E-01	0.00
3	339.82	0.6750E-02	0.6750E-02	0.00
4	373.15	0.2910E-02	0.2910E-02	0.00
5	406.48	0.1440E-02	0.1440E-02	0.00
6	439.82	0.7928E-03	0.7928E-03	0.00
7	473.15	0.4747E-03	0.4747E-03	0.00
8	506.48	0.3042E-03	0.3042E-03	0.00
9	539.82	0.2059E-03	0.2059E-03	0.00
10	573.15	0.1458E-03	0.1458E-03	0.00

LIQ THERM CONDUCTIVITY

METHOD = SATO-RIE

POINT NO.	TEMP (K)	LIQ THERM CONDUCTIVITY (WATT/M-K )		% ERROR
		DATA	CALCULATED	
1	273.15	0.1319	0.1319	0.00
2	306.48	0.1273	0.1273	0.00
3	339.82	0.1226	0.1226	0.00
4	373.15	0.1179	0.1179	0.00
5	406.48	0.1130	0.1130	0.00
6	439.82	0.1079	0.1079	0.00
7	473.15	0.1027	0.1027	0.00
8	506.48	0.9738E-01	0.9738E-01	0.00
9	539.82	0.9183E-01	0.9183E-01	0.00
10	573.15	0.8604E-01	0.8604E-01	0.00

PROPERTY CONSTANT ESTIMATION SECTION

PURE COMPONENT PARAMETERS (CONTINUED)

LIQUID SURFACE TENSION

METHOD = BROCK-BI

POINT NO.	TEMP (K)	LIQUID SURFACE TENSION (N/M )		% ERROR
		DATA	CALCULATED	
1	273.15	0.5862E-01	0.5862E-01	0.00
2	306.48	0.5424E-01	0.5424E-01	0.00
3	339.82	0.4993E-01	0.4993E-01	0.00
4	373.15	0.4568E-01	0.4568E-01	0.00
5	406.48	0.4150E-01	0.4150E-01	0.00
6	439.82	0.3740E-01	0.3740E-01	0.00
7	473.15	0.3338E-01	0.3338E-01	0.00
8	506.48	0.2945E-01	0.2945E-01	0.00
9	539.82	0.2560E-01	0.2560E-01	0.00
10	573.15	0.2187E-01	0.2187E-01	0.00

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B1 MODEL: MIXER

-----  
 INLET STREAMS: PROPANOL ACIDO  
 OUTLET STREAM: 3  
 PROPERTY OPTION SET: SOLIDS REDLICH-KISTER / IDEAL GAS

		*** MASS AND ENERGY BALANCE ***		
		IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE				
MOLE(KMOL/SEC)		0.213889E-02	0.213889E-02	0.000000E+00
MASS(KG/SEC )		0.143710	0.143710	0.000000E+00
ENTHALPY(WATT )		-547164.	-547164.	0.434763E-06

\*\*\* INPUT DATA \*\*\*

TWO PHASE FLASH  
 MAXIMUM NO. ITERATIONS 30  
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000  
 OUTLET PRESSURE: MINIMUM OF INLET STREAM PRESSURES

BLOCK: B2 MODEL: RBATCH

-----  
 INLET STREAM: 3  
 OUTLET STREAM: 5  
 PROPERTY OPTION SET: SOLIDS REDLICH-KISTER / IDEAL GAS

		*** MASS AND ENERGY BALANCE ***		***	
		IN	OUT	GENERATION	RELATIVE
DIFF.					
TOTAL BALANCE					
MOLE(KMOL/SEC)		0.213889E-02	0.213889E-02	-0.571375E-16	0.506900E-
MASS(KG/SEC )		0.143710	0.143710		0.417173E-
ENTHALPY(WATT )		-547164.	-655726.		0.165560

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RBTACH (CONTINUED)

\*\*\* INPUT DATA \*\*\*

REACTOR TYPE:

CONSTANT TEMPERATURE  
2 PHASE: RXN IN LIQUID

PHASE

DO FLASH CALCULATIONS AT

EACH TIME STEP

NUMBER OF REACTIONS		1
CYCLE-TIME	SEC	7200.0
FEED-TIME	SEC	7200.0
SET POINT TEMPERATURE	K	413.15
INTEGRATION TOLERANCE		0.10000E-03
INTEGRATION METHOD		GEAR
CORRECTOR METHOD		NEWTON
VENT ALGORITHM		OLD
GAIN TERM FOR CONTROLLER		2500.0
INT-TIME TERM FOR CONTROLLER		0.10000E+36
DER-TIME TERM FOR CONTROLLER		0.00000E+00

STOP CRITERIA

CRITERION	1 :	REACTOR	CONVERSION OF	ACIDO	IN	SUBSTREAM	MIXED
		REACHES	FROM-BELOW				
		0.99000					
MAXIMUM TIME		SEC				6000.0	

STOICHIOMETRY MATRIX:

REACTION #	1:					
SUBSTREAM MIXED	:					
ACIDO	-1.00	ESTER	1.00	PROPANOL	-1.00	AGUA 1.00
SUBSTREAM CISOLID	:					
NO PARTICIPATING COMPONENTS						

REACTION PARAMETERS:

REACTION #	1:	
PREEXPONENTIAL FACTOR		108333.
ACTIVATION ENERGY	J/KMOL	0.61030E+08
TEMPERATURE EXPONENT		0.00000E+00

POWER LAW EXPONENT FACTORS:

REACTION #	1:
SUBSTREAM MIXED	:
ACIDO	1.00

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RBATCH (CONTINUED)

\*\*\* RESULTS \*\*\*

STOP CRITERION SATISFIED		1
REACTION TIME	SEC	5611.3
REACTOR HEAT LOAD PER CYCLE	J	-0.78165E+09
REACTOR MINIMUM TEMPERATURE	K	413.11
REACTOR MAXIMUM TEMPERATURE	K	526.12

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RBATCH (CONTINUED)

\*\*\*\*\* RESULTS PROFILES \*\*\*\*\*

\*\* OVERALL REACTOR CONTENTS \*\*

TIME SEC	PRESSURE N/SQM	TEMPERATURE K	INST. DUTY WATT
0.00000E+00	0.51711E+06	526.12	-0.29222E+09
300.00	0.51711E+06	413.15	-779.52
600.00	0.51711E+06	413.15	-2240.1
900.00	0.51711E+06	413.15	466.44
1200.0	0.51711E+06	413.15	-714.73
1500.0	0.51711E+06	413.15	-140.46
1800.0	0.51711E+06	413.15	-712.05
2100.0	0.51711E+06	413.15	-332.83
2400.0	0.51711E+06	413.15	-306.09
2700.0	0.51711E+06	413.15	-230.25
3000.0	0.51711E+06	413.15	-183.44
3300.0	0.51711E+06	413.15	-133.04
3600.0	0.51711E+06	413.15	-113.77
3900.0	0.51711E+06	413.15	-106.80
4200.0	0.51711E+06	413.15	-69.704
4500.0	0.51711E+06	413.15	20.546
4800.0	0.51711E+06	413.15	78.412
5100.0	0.51711E+06	413.15	-50.156
5400.0	0.51711E+06	413.15	-139.47
5611.3	0.51711E+06	413.15	-113.98

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RATCH (CONTINUED)

TIME SEC	REACTION MASS KG
0.00000E+00	1034.7
300.00	1034.7
600.00	1034.7
900.00	1034.7
1200.0	1034.7
1500.0	1034.7
1800.0	1034.7
2100.0	1034.7
2400.0	1034.7
2700.0	1034.7
3000.0	1034.7
3300.0	1034.7
3600.0	1034.7
3900.0	1034.7
4200.0	1034.7
4500.0	1034.7
4800.0	1034.7
5100.0	1034.7
5400.0	1034.7
5611.3	1034.7

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RBatch (CONTINUED)

\*\*\*\*\* RESULTS PROFILES \*\*\*\*\*

\*\* RESULTS BY SUBSTREAMS \*\*

SUBSTREAM: MIXED

TIME SEC	PRESSURE N/SQM	TEMPERATURE K	VAPOR FRAC
0.00000E+00	0.51711E+06	526.12	0.91006
300.00	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
600.00	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
900.00	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
1200.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
1500.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
1800.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
2100.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
2400.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
2700.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
3000.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
3300.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
3600.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
3900.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
4200.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
4500.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
4800.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
5100.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
5400.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
5611.3	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RBATCH (CONTINUED)

TIME SEC	MASS KG	VOLUME CUM
0.00000E+00	1034.7	119.94
300.00	1034.7	15.400
600.00	1034.7	15.400
900.00	1034.7	15.400
1200.0	1034.7	15.400
1500.0	1034.7	15.400
1800.0	1034.7	15.400
2100.0	1034.7	15.400
2400.0	1034.7	15.400
2700.0	1034.7	15.400
3000.0	1034.7	15.400
3300.0	1034.7	15.400
3600.0	1034.7	15.400
3900.0	1034.7	15.400
4200.0	1034.7	15.400
4500.0	1034.7	15.400
4800.0	1034.7	15.400
5100.0	1034.7	15.400
5400.0	1034.7	15.400
5611.3	1034.7	15.400

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RBTACH (CONTINUED)

\*\* COMPONENT MASS AMOUNTS \*\*

SUBSTREAM: MIXED

TIME SEC	ACIDO KG	ESTER KG	PROPANOL KG	AGUA KG
0.00000E+00	193.37	0.00000E+00	841.34	0.00000E+00
300.00	147.54	59.791	821.40	5.9774
600.00	115.36	101.78	807.40	10.175
900.00	90.199	134.61	796.45	13.457
1200.0	70.514	160.29	787.89	16.024
1500.0	55.105	180.39	781.18	18.034
1800.0	43.054	196.11	775.94	19.606
2100.0	33.634	208.40	771.84	20.834
2400.0	26.277	218.00	768.64	21.794
2700.0	20.535	225.49	766.14	22.543
3000.0	16.051	231.34	764.19	23.128
3300.0	12.546	235.92	762.67	23.585
3600.0	9.8065	239.49	761.48	23.942
3900.0	7.6655	242.28	760.54	24.222
4200.0	5.9937	244.47	759.82	24.440
4500.0	4.6880	246.17	759.25	24.610
4800.0	3.6700	247.50	758.81	24.743
5100.0	2.8728	248.54	758.46	24.847
5400.0	2.2517	249.35	758.19	24.928
5611.3	1.8962	249.81	758.03	24.974

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RBatch (CONTINUED)

\*\* RESULTS BY SUBSTREAMS \*\*

\*\* COMPONENT MOLE FRACTIONS \*\*

COMPONENT MOLE FRACTIONS

SUBSTREAM: MIXED

TIME SEC	ACIDO	ESTER	PROPANOL	AGUA
0.00000E+00	0.90909E-01	0.00000E+00	0.90909	0.00000E+00
300.00	0.69364E-01	0.21545E-01	0.88755	0.21545E-01
600.00	0.54234E-01	0.36675E-01	0.87242	0.36675E-01
900.00	0.42405E-01	0.48504E-01	0.86059	0.48504E-01
1200.0	0.33150E-01	0.57759E-01	0.85133	0.57759E-01
1500.0	0.25906E-01	0.65003E-01	0.84409	0.65003E-01
1800.0	0.20241E-01	0.70668E-01	0.83842	0.70668E-01
2100.0	0.15812E-01	0.75097E-01	0.83399	0.75097E-01
2400.0	0.12354E-01	0.78555E-01	0.83054	0.78555E-01
2700.0	0.96540E-02	0.81255E-01	0.82784	0.81255E-01
3000.0	0.75457E-02	0.83363E-01	0.82573	0.83363E-01
3300.0	0.58982E-02	0.85011E-01	0.82408	0.85011E-01
3600.0	0.46103E-02	0.86299E-01	0.82279	0.86299E-01
3900.0	0.36037E-02	0.87305E-01	0.82179	0.87305E-01
4200.0	0.28178E-02	0.88091E-01	0.82100	0.88091E-01
4500.0	0.22040E-02	0.88705E-01	0.82039	0.88705E-01
4800.0	0.17253E-02	0.89184E-01	0.81991	0.89184E-01
5100.0	0.13506E-02	0.89559E-01	0.81953	0.89559E-01
5400.0	0.10586E-02	0.89851E-01	0.81924	0.89851E-01
5611.3	0.89143E-03	0.90018E-01	0.81907	0.90018E-01

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RBATCH (CONTINUED)

\*\* RESULTS BY SUBSTREAMS \*\*

\*\* LIQUID PHASE MOLE FRACTIONS \*\*

COMPONENT MOLE FRACTIONS

SUBSTREAM: MIXED LIQUID

TIME SEC	ACIDO	ESTER	PROPANOL	AGUA
0.00000E+00	0.88285	0.00000E+00	0.11715	0.00000E+00
300.00	0.69364E-01	0.21545E-01	0.88755	0.21545E-01
600.00	0.54234E-01	0.36675E-01	0.87242	0.36675E-01
900.00	0.42405E-01	0.48504E-01	0.86059	0.48504E-01
1200.0	0.33150E-01	0.57759E-01	0.85133	0.57759E-01
1500.0	0.25906E-01	0.65003E-01	0.84409	0.65003E-01
1800.0	0.20241E-01	0.70668E-01	0.83842	0.70668E-01
2100.0	0.15812E-01	0.75097E-01	0.83399	0.75097E-01
2400.0	0.12354E-01	0.78555E-01	0.83054	0.78555E-01
2700.0	0.96540E-02	0.81255E-01	0.82784	0.81255E-01
3000.0	0.75457E-02	0.83363E-01	0.82573	0.83363E-01
3300.0	0.58982E-02	0.85011E-01	0.82408	0.85011E-01
3600.0	0.46103E-02	0.86299E-01	0.82279	0.86299E-01
3900.0	0.36037E-02	0.87305E-01	0.82179	0.87305E-01
4200.0	0.28178E-02	0.88091E-01	0.82100	0.88091E-01
4500.0	0.22040E-02	0.88705E-01	0.82039	0.88705E-01
4800.0	0.17253E-02	0.89184E-01	0.81991	0.89184E-01
5100.0	0.13506E-02	0.89559E-01	0.81953	0.89559E-01
5400.0	0.10586E-02	0.89851E-01	0.81924	0.89851E-01
5611.3	0.89143E-03	0.90018E-01	0.81907	0.90018E-01

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RBatch (CONTINUED)

\*\* RESULTS BY SUBSTREAMS \*\*

\*\* VAPOR PHASE MOLE FRACTIONS \*\*

COMPONENT MOLE FRACTIONS

SUBSTREAM: MIXED VAPOR

TIME SEC	ACIDO	PROPANOL
0.00000E+00	0.12640E-01	0.98736
300.00		
600.00		
900.00		
1200.0		
1500.0		
1800.0		
2100.0		
2400.0		
2700.0		
3000.0		
3300.0		
3600.0		
3900.0		
4200.0		
4500.0		
4800.0		
5100.0		
5400.0		
5611.3		

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RBATCH (CONTINUED)

\*\*\*\*\* RESULTS PROFILES \*\*\*\*\*

\*\* RESULTS BY SUBSTREAMS \*\*

SUBSTREAM: CISOLID

TIME SEC	PRESSURE N/SQM	TEMPERATURE K	VAPOR FRAC
0.00000E+00	0.51711E+06	526.12	0.00000E+00
300.00	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
600.00	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
900.00	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
1200.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
1500.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
1800.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
2100.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
2400.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
2700.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
3000.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
3300.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
3600.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
3900.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
4200.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
4500.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
4800.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
5100.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
5400.0	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00
5611.3	0.51711E+06	413.15	0.00000E+00

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B2 MODEL: RATCH (CONTINUED)

TIME SEC	MASS KG	VOLUME CUM
0.00000E+00	0.10000E+36	0.10000E+36
300.00	0.10000E+36	0.10000E+36
600.00	0.10000E+36	0.00000E+00
900.00	0.10000E+36	0.00000E+00
1200.0	0.10000E+36	0.00000E+00
1500.0	0.10000E+36	0.00000E+00
1800.0	0.10000E+36	0.00000E+00
2100.0	0.10000E+36	0.00000E+00
2400.0	0.98736	0.00000E+00
2700.0	0.10000E+36	0.00000E+00
3000.0	0.10000E+36	0.00000E+00
3300.0	0.10000E+36	0.00000E+00
3600.0	0.10000E+36	0.00000E+00
3900.0	0.10000E+36	0.00000E+00
4200.0	0.10000E+36	0.00000E+00
4500.0	0.10000E+36	0.00000E+00
4800.0	0.10000E+36	0.00000E+00
5100.0	0.10000E+36	0.00000E+00
5400.0	0.10000E+36	0.00000E+00
5611.3	0.10000E+36	0.00000E+00

BLOCK: B3 MODEL: CRYSTALLIZER

-----  
 INLET STREAM: 5  
 OUTLET STREAM: 6  
 PROPERTY OPTION SET: SOLIDS REDLICH-KISTER / IDEAL GAS

\*\*\* MASS AND ENERGY BALANCE \*\*\*  
 IN OUT GENERATION RELATIVE

DIFF.	IN	OUT	GENERATION	RELATIVE
TOTAL BALANCE				
MOLE (KMOL/SEC)	0.213889E-02	0.213889E-02	0.000000E+00	-0.887197E-
07 MASS (KG/SEC )	0.143710	0.143710		-0.237949E-
06 ENTHALPY (WATT )	-655726.	-593961.		-0.941941E-
01				

\*\*\* INPUT DATA \*\*\*

CRYSTALLIZER TEMPERATURE	K	276.15
CRYSTALLIZER PRESSURE	N/SQM	13790.

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B3 MODEL: CRYSTALLIZER (CONTINUED)  
 SOLUBILITY DATA: (BASED ON PER UNIT OF SOLVENT)  
 TEMPERATURE SOLUBILITY  
 K KG/CUM  
 298.15 0.28556

STOICMETRIC COEFFICIENTS:  
 SOLUTION SPECIES (SUBSTREAM MIXED ):  
 ESTER -1.000  
 CRYSTAL SPECIES (SUBSTREAM CISOLID ):  
 ESTER 1.000

\*\*\* RESULTS \*\*\*

HEATER DUTY	WATT	61766.
CRYSTAL PRODUCT FLOW RATE	KG/SEC	0.34196E-01
MAGMA DENSITY	KG/CUM	17.543
VENT FLOW RATE	KG/SEC	0.00000E+00
RECYCLE FLOW RATE	KG/SEC	0.00000E+00

BLOCK: B4 MODEL: FILTER

-----  
 INLET STREAM: 6  
 OUTLET STREAMS: 7 ESTER  
 PROPERTY OPTION SET: SOLIDS REDLICH-KISTER / IDEAL GAS

\*\*\* MASS AND ENERGY BALANCE \*\*\*

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE (KMOL/SEC)	0.213889E-02	0.213889E-02	0.000000E+00
MASS (KG/SEC )	0.143710	0.143710	0.000000E+00
ENTHALPY (WATT )	-593961.	-593961.	-0.470004E-12

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B4 MODEL: FILTER (CONTINUED)

\*\*\* INPUT DATA \*\*\*

FILTER DIAMETER METER	0.50000
FILTER WIDTH METER	1.00000
ANGULAR VELOCITY HZ	0.16667
CAKE FORMATION ANGLE RAD	2.09450
MASS FRACTION OF SOLIDS IN CAKE	0.98000
AVERAGE POROSITY	0.45000
FILTRATION RESISTANCE METER/KG	MISSING
UNIT PRESSURE CAKE RESISTANCE METER/KG	2,000,000.
CAKE COMPRESSIBILITY	0.0
AVERAGE PARTICLE DIAMETER METER	0.00100000
PARTICLE SPHERICITY	0.75000
FILTER-MEDIUM RESISTANCE 1/M	MISSING

\*\*\* RESULTS \*\*\*

PRESSURE DROP N/SQM	1.51620
AVERAGE PARTICLE DIAMETER METER	MISSING
AVERAGE SOLID DENSITY KG/CUM	375,815.
TOTAL SOLIDS MASS FLOW RATE KG/SEC	0.034196
SURFACE TENSION N/M	0.030379
VOLUME FLOW RATE OF FILTRATE CUM/SEC	0.0019367
MASS FRACTION OF SOLIDS IN CAKE	0.98000
CAKE THICKNESS METER	0.631924-06
FILTRATION RESISTANCE METER/KG	2,000,000.
AVERAGE POROSITY	0.45000
CAKE COMPRESSIBILITY	0.0

BLOCK: B5 MODEL: DSTWU

-----  
 INLET STREAM: 7  
 CONDENSER OUTLET: PROPOH  
 REBOILER OUTLET: AGUA  
 PROPERTY OPTION SET: SOLIDS REDLICH-KISTER / IDEAL GAS

\*\*\* MASS AND ENERGY BALANCE \*\*\*

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
--	----	-----	----------------

TOTAL BALANCE			
MOLE (KMOL/SEC)	0.193671E-02	0.193671E-02	0.000000E+00
MASS (KG/SEC )	0.108817	0.108817	0.000000E+00
ENTHALPY (WATT )	-589791.	-547247.	-0.721351E-01

U-O-S BLOCK SECTION

BLOCK: B5 MODEL: DSTWU (CONTINUED)

\*\*\* INPUT DATA \*\*\*

HEAVY KEY COMPONENT		AGUA
RECOVERY FOR HEAVY KEY		0.020000
LIGHT KEY COMPONENT		PROPANOL
RECOVERY FOR LIGHT KEY		0.980000
TOP STAGE PRESSURE (N/SQM )	344,738.	
BOTTOM STAGE PRESSURE (N/SQM )	689,476.	
NO. OF EQUILIBRIUM STAGES		30.0000
DISTILLATE VAPOR FRACTION		0.0

\*\*\* RESULTS \*\*\*

DISTILLATE TEMP. (K )		406.987
BOTTOM TEMP. (K )		437.532
MINIMUM REFLUX RATIO		7.69215
ACTUAL REFLUX RATIO		8.69064
MINIMUM STAGES		59.3411
ACTUAL EQUILIBRIUM STAGES		118.682
NUMBER OF ACTUAL STAGES ABOVE FEED		59.1012
DIST. VS FEED		0.88282
CONDENSER COOLING REQUIRED (WATT )	634,644.	
NET CONDENSER DUTY (WATT )	-634,644.	
REBOILER HEATING REQUIRED (WATT )	677,189.	
NET REBOILER DUTY (WATT )	677,189.	

STREAM SECTION

3 5 6 7 ACIDO

-----

STREAM ID	3	5	6	7	ACIDO
FROM :	B1	B2	B3	B4	----
TO :	B2	B3	B4	B5	B1
CLASS:.	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
TOTAL STREAM:					
KG/SEC	0.1437	0.1437	0.1437	0.1088	2.6857-02
WATT	-5.4716+05	-6.5573+05	-5.9396+05	-5.8979+05	1.3736-12
SUBSTREAM: MIXED					
PHASE:	MIXED	LIQUID	LIQUID	LIQUID	SOLID
COMPONENTS: KMOL/SEC					
ACIDO	1.9444-04	1.9067-06	1.9067-06	1.8945-06	1.9444-04
ESTER	0.0	1.9254-04	2.7763-06	2.7586-06	0.0
PROPANOL	1.9444-03	1.7519-03	1.7519-03	1.7407-03	0.0
AGUA	0.0	1.9254-04	1.9254-04	1.9131-04	0.0
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	2.1389-03	2.1389-03	1.9491-03	1.9367-03	1.9444-04
KG/SEC	0.1437	0.1437	0.1095	0.1088	2.6857-02
CUM/SEC	1.6658-02	2.1389-03	1.9491-03	1.9367-03	6.0181-08
STATE VARIABLES:					
TEMP K	526.1190	413.1500	276.1500	276.1500	298.1500
PRES N/SQM	5.1711+05	5.1711+05	1.3790+04	1.3788+04	5.1711+05
VFRAC	0.9100	0.0	0.0	0.0	0.0
LFRAC	8.9944-02	1.0000	1.0000	1.0000	0.0
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0000
ENTHALPY:					
J/KMOL	-2.5582+08	-3.0657+08	-3.0453+08	-3.0453+08	7.0640-09
J/KG	-3.8074+06	-4.5628+06	-5.4200+06	-5.4200+06	5.1143-11
WATT	-5.4716+05	-6.5573+05	-5.9357+05	-5.8979+05	1.3736-12
ENTROPY:					
J/KMOL-K	-2.7962+05	-3.9034+05	-4.2801+05	-4.2801+05	2.7594-11
J/KG-K	-4161.6282	-5809.5933	-7617.6018	-7617.6018	1.9978-13
DENSITY:					
KMOL/CUM	0.1284	1.0000	1.0000	1.0000	3231.0177
KG/CUM	8.6269	67.1892	56.1865	56.1865	4.4628+05
AVG MW	67.1892	67.1892	56.1865	56.1865	138.1228
SUBSTREAM: CISOLID					
COMPONENTS: KMOL/SEC					
ACIDO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ESTER	0.0	0.0	1.8976-04	0.0	0.0
PROPANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
AGUA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TOTAL FLOW:					
KMOL/SEC	0.0	0.0	1.8976-04	0.0	0.0
KG/SEC	0.0	0.0	3.4196-02	0.0	0.0
CUM/SEC	0.0	0.0	9.0991-08	0.0	0.0
STATE VARIABLES:					
TEMP K	MISSING	MISSING	276.1500	MISSING	MISSING
PRES N/SQM	5.1711+05	5.1711+05	1.3790+04	1.3788+04	5.1711+05
VFRAC	MISSING	MISSING	0.0	MISSING	MISSING

LFRAC	MISSING	MISSING	0.0	MISSING	MISSING
SFRAC	MISSING	MISSING	1.0000	MISSING	MISSING

ASPEN PLUS VER: PC-DOS REL: 9.3-1 INST: UNAM-PC 01/20/98 PAGE 33

STREAM SECTION

3 5 6 7 ACIDO (CONTINUED)

STREAM ID	3	5	6	7	ACIDO
ENTHALPY:					
J/KMOL	MISSING	MISSING	-2.0382+06	MISSING	MISSING
J/KG	MISSING	MISSING	-1.1310+04	MISSING	MISSING
WATT	MISSING	MISSING	-386.7703	MISSING	MISSING
ENTROPY:					
J/KMOL-K	MISSING	MISSING	-7098.2413	MISSING	MISSING
J/KG-K	MISSING	MISSING	-39.3901	MISSING	MISSING
DENSITY:					
KMOL/CUM	MISSING	MISSING	2085.5057	MISSING	MISSING
KG/CUM	MISSING	MISSING	3.7582+05	MISSING	MISSING
AVG MW	MISSING	MISSING	180.2034	MISSING	MISSING

STREAM SECTION

AGUA ESTER PROPANOL PROPOH

-----

STREAM ID	AGUA	ESTER	PROPANOL	PROPOH
FROM :	B5	B4	----	B5
TO :	----	----	B1	----
CLASS.:	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
TOTAL STREAM:				
KG/SEC	6.2286-03	3.4894-02	0.1168	0.1025
WATT	-6.3729+04	-4169.2598	-5.4716+05	-4.8352+05
SUBSTREAM: MIXED				
PHASE:	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID
COMPONENTS: KMOL/SEC				
ACIDO	1.8945-06	1.2150-08	0.0	0.0
ESTER	2.7586-06	1.7692-08	0.0	0.0
PROPANOL	3.4815-05	1.1164-05	1.9444-03	1.7059-03
AGUA	1.8748-04	1.2269-06	0.0	3.8262-06
TOTAL FLOW:				
KMOL/SEC	2.2695-04	1.2421-05	1.9444-03	1.7098-03
KG/SEC	6.2286-03	6.9787-04	0.1168	0.1025
CUM/SEC	2.2695-04	1.2421-05	1.9444-03	1.7098-03
STATE VARIABLES:				
TEMP K	437.5320	276.1500	413.1500	406.9873
PRES N/SQM	6.8948+05	1.3788+04	5.1711+05	3.4474+05
VFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0
LFRAC	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:				
J/KMOL	-2.8080+08	-3.0453+08	-2.8140+08	-2.8280+08
J/KG	-1.0232+07	-5.4200+06	-4.6825+06	-4.7132+06
WATT	-6.3729+04	-3782.4895	-5.4716+05	-4.8352+05
ENTROPY:				
J/KMOL-K	-1.7593+05	-4.2801+05	-3.9023+05	-3.9288+05
J/KG-K	-6410.4223	-7617.6018	-6493.4123	-6547.7508
DENSITY:				
KMOL/CUM	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
KG/CUM	27.4445	56.1865	60.0959	60.0017
AVG MW	27.4445	56.1865	60.0959	60.0017
SUBSTREAM: CISOLID				
COMPONENTS: KMOL/SEC				
ACIDO	0.0	0.0	0.0	0.0
ESTER	0.0	1.8976-04	0.0	0.0
PROPANOL	0.0	0.0	0.0	0.0
AGUA	0.0	0.0	0.0	0.0
TOTAL FLOW:				
KMOL/SEC	0.0	1.8976-04	0.0	0.0
KG/SEC	0.0	3.4196-02	0.0	0.0
CUM/SEC	0.0	9.0991-08	0.0	0.0
STATE VARIABLES:				
TEMP K	MISSING	276.1500	MISSING	MISSING
PRES N/SQM	6.8948+05	1.3788+04	5.1711+05	MISSING
VFRAC	MISSING	0.0	MISSING	MISSING

LFRAC	MISSING	0.0	MISSING	MISSING
.SFRAC	MISSING	1.0000	MISSING	MISSING

ASPEN PLUS    VER: PC-DOS    REL: 9.3-1    INST: UNAM-PC    01/20/98    PAGE 35

STREAM SECTION

AGUA ESTER PROPANOL PROPOH (CONTINUED)

STREAM ID	AGUA	ESTER	PROPANOL	PROPOH
ENTHALPY:				
J/KMOL	MISSING	-2.0382+06	MISSING	MISSING
J/KG	MISSING	-1.1310+04	MISSING	MISSING
WATT	MISSING	-386.7703	MISSING	MISSING
ENTROPY:				
J/KMOL-K	MISSING	-7098.2413	MISSING	MISSING
J/KG-K	MISSING	-39.3901	MISSING	MISSING
DENSITY:				
KMOL/CUM	MISSING	2085.5057	MISSING	MISSING
KG/CUM	MISSING	3.7582+05	MISSING	MISSING
AVG MW	MISSING	180.2034	MISSING	MISSING

PROBLEM STATUS SECTION

BLOCK STATUS

-----

```
*****
*
* CALCULATIONS WERE COMPLETED NORMALLY
*
* ALL UNIT OPERATION BLOCKS WERE COMPLETED NORMALLY
*
* ALL STREAMS WERE FLASHED NORMALLY
*
* PROPERTIES ESTIMATION WAS COMPLETED NORMALLY
*
*****
```

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- 1. ONISCU C., HOROBA E. *Studiul procesului de obtinere a esterului n-propilic al acidului p-hidroxibezoic*; Rev. Chim. (Bucharest), 1988.
- 2. E. Lueck: *Antimicrobial Food Additives*; Springer-Verlag, 1980.
- 3. KIRK, OTHMER; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>rd</sup> ed. Vol. 20
- 4. FURIA, Thomas; *Handbook of Food Additives*; CRS Press, 1975, 2<sup>nd</sup> ed.
- 5. MORRISON y Boyd; *Organic Chemistry*, 3<sup>a</sup>. Ed.
- 6. SHERRINGTON, HODGE; *Syntheses and separations using functional polymers*; John Wiley & Sons; 1988
- 7. ULLMAN'S; *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A13, 5<sup>th</sup> edi. VCH; Federal Republic of Germany, 1987, p 510-526.
- 8. WEYGAND, Conrad; *Preparative Organic Chemistry*; John Wiley, N.Y., 1945.
- 9. FÁBREGAS, Francisco; *Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido para-hidroxibenzoico*; Patente española; ES 2002 544; Agosto 1988
- 10. GASTELUM, Ariadna; *P-hidroxibenzoato de propilo: desarrollo de un proceso para su fabricación*; UNAM, Fac. de Química 1995
- 11. SMITH, J.M.; *Chemical Engineering Kinetics*; 3<sup>rd</sup> ed. Mc. Graw-Hill; 1981.
- 12. LEVENSPIEL, O. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 2<sup>a</sup>. Ed., Reverté S.A., 1993
- 13. BANCOMEXT; Sistema de Consulta y Recuperación de Información Estadística.
- 14. *Chemical Marketing Reporter*, Schnell Publishing Company; Febrero, 2001.

- 15. PERALTA, Oscar; *Modificación al Método de Kolbe-Schmitt para la síntesis del ácido para-hidroxibenzoico*; Tesis UNAM, 1993.
- 16. VALLE- Riestra, Frank; *Project Evaluation in the Chemical Process Industries*; Mc Graw Hill, México, 1983.
- National Academy Press; *Food Chemicals Codex*; 14<sup>th</sup> Ed. Washington D.C.USA; 1996.