

# **UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERIA  
QUIMICA Y MANUFACTURERA**



## **DISEÑO DE UNA PLANTA DE INSECTICIDA: PARATION ETILICO TECNICO**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE  
INGENIERO QUIMICO**

**BLANCA INES LOAYZA MENDIETA  
CARMEN ROSA RAMON RUFFNER**

**Lima - Perú  
1983**

A nuestros padres, hermanos  
y amigos por su confianza y  
paciencia, a través del desarrollo  
de este estudio.

Blanca Inés Loayza

Cármén Ramón Ruffner

# I N D I C E

	P á g
CAPITULO I	
INTRODUCCION .....	9
CAPITULO II	
ETAPAS DE DESARROLLO .....	12
CAPITULO III	
CLASIFICACION DE LOS INSECTICIDAS .....	16
III.1 Importancia de los Insecticidas .....	16
III.2 Definición y Clasificación de los Insecticidas ...	17
III.3 Compuestos Orgánicos de Fósforo .....	19
CAPITULO IV	
ESTUDIO DE MERCADO .....	24
IV.1 Introducción .....	24
IV.1.1 Datos de Importación .....	24
IV.1.2 Definición del Producto .....	24
IV.1.3 Partida 29,21,00,02 .....	25
IV.2 Definición de las Areas Geográficas para el Estudio de Mercados .....	25
IV.3 Proyección de la Demanda Histórica del Paratión Etílico en el Perú .....	26
IV.4 Demanda Futura .....	32
CAPITULO V	
TAMAÑO DE PLANTA .....	34

	Pág.
V. 1	Introducción ..... 34
V. 2	Estimación del Tamaño de Planta ..... 34
V. 2. 1	Tamaño de Planta según el tamaño de Mercado ..... 34
V. 2. 2	Tamaño de Planta según Tecnología ..... 35
V. 2. 3	Tamaño de Planta según Materia Prima ..... 35
V. 3	Conclusión ..... 35
 CAPITULO VI	
	LOCALIZACION DE PLANTA ..... 38
VI. 1	Introducción ..... 38
VI. 2	Estudio de Localización de Planta ..... 38
VI. 2. 1	Localización de Planta según la ubicación del Mercado ..... 38
 CAPITULO VII	
	CARACTERISTICAS DEL PARATION ..... 41
VII. 1	Propiedades generales del Paratión ..... 41
VII. 2	Descomposición e hidrólisis ..... 42
VII. 3	Corrosión ..... 42
VII. 4	Manejo de Material Técnico ..... 43
VII. 5	Algunas consideraciones sobre los insectici- das órgano-fosforados ..... 45
 CAPITULO VIII	
	USOS DEL PARATION ..... 49
VIII. 1	Usos del Paratión formulado ..... 49
VIII. 2	Experimento ..... 49

VIII. 3	Preparación de las diferentes concentraciones de insecticidas .....	50
---------	---	----

## CAPITULO IX

### INGENIERIA DEL PROCESO

IX. 1	- Introducción .....	55
IX. 2	Principales procesos existentes .....	55
IX. 2. 1	Patente Alemana .....	56
IX. 2. 2	Patente USA. ....	61
IX. 2. 3	Patente Británica .....	73
IX. 3	Modelo de diseño y construcción de una Planta de Insecticidas de Fosfato en EE.UU. ....	85
IX. 4	Química del Proceso y cómo afecta al Diseño de Ingeniería .....	90
IX. 5	Descripción del proceso .....	93
IX. 6	Especificación del producto Paratión Etílico ...	95
IX. 7	Diseño de Planta para el proceso seleccionado	98
IX. 7. 1	Tanque de Almacenamiento del Cloruro de Tiofosfórico .....	98
IX. 7. 2	Tanque de Almacenamiento del Estilato de Sodio al 20% en Solución Etílico .....	98
IX. 7. 3	Reactor de Mezcla continua .....	99
IX. 7. 4	Determinación del Área del Calentador	121
IX. 7. 5	Columna de Destilación para recuperar Etanol .....	122
IX. 7. 6	Columna de Etanol .....	134

IX.7.7	Tanque de Almacenamiento del Alcohol Etílico .....	140
IX.7.8	Reboiler - Columna de Etanol . . . .	140
IX.7.9	Tanque de mezcla con agua .....	145
IX.7.10	Filtrador tipo prensa .....	146
IX.7.11	Acumulador-Decantador Líquido - Líquido .....	147
IX.7.12	Vaporización Flash .....	152
IX.7.13	Tanque para almacenar Feratión ....	160
IX.7.14	Características de Operación de Bombas Centrífugas .....	160
CAPITULO X		
	PRUEBA DE LABORATORIO .....	165
X.1	Síntesis de Manufactura del Feratión Etílico según patente U. S. A. ....	166
X.2	Determinación de sustancia activa técnica y formulados líquidos .....	168
CAPITULO XI		
	INVERSION TOTAL REQUERIDA .....	176
XI.1	Objetivo .....	177
XI.2	Estimación del Capital Fijo .....	177
XI.3	Estimación del Capital de Trabajo .....	178
CAPITULO XII		
	FINANCIAMIENTO .....	184
XII.1	Objetivo .....	185
XII.2	Fuentes de	

## CAPITULO XIII

RENTABILIDAD ECONOMICA DE UN PROYECTO . . . .	187
XIII.1 Objetivo . . . . .	188
XIII.2 Número de años en el Análisis	188
XIII.3 Flujo Neto de Fondos . . . . .	188
XIII.4 Cálculo de la Tasa Interna de Retorno . . . . .	189

## APENDICE I

-ASPECTO DE LA SALUD OCUPACIONAL Y DEL MANEJO SEGURO DE PLAGUICIDA . . . . .	195
-LA INDUSTRIA QUIMICA EN EL AREA ANDINA . . . . .	200-b
BIBLIOGRAFIA . . . . .	201

**CAPITULO I**

**INTRODUCCION**



## INTRODUCCION

Esta tesis tiene por finalidad desarrollar un estudio tecnológico y económico para la instalación de una Planta de Insecticida con la producción de Paratión Etílico - técnico compuesto órgano-fosforado.

Para elaborar este estudio de prefactibilidad contamos con muchos datos e información provenientes del extranjero, tales como las patentes de orígenes: de Estados Unidos, Alemania e Inglaterra; con respecto a la parte del proceso, con posibles alternativas en su elección.

Hemos querido demostrar la importancia de la industria de los pesticidas en el Perú, en relación a la manufactura del producto técnico o insumo básico, en cuanto al aspecto económico ya que su importación ocasiona mayor costo.

Instalándose una planta de paratión técnico en nuestro país, se reduciría en un 60% la importación de este producto.

Un factor muy preponderante que se considera es el incremento del Sector Agrícola y la utilidad en esta área es de aprovechar el poder de los insecticidas para combatir determinadas plagas.

Al instalarse dicha planta y colocando al mismo tiempo anexos de plantas formuladoras estaríamos contribuyendo en gran medida al desarrollo tecnológico de nuestro país, asimismo abasteceríamos la demanda del mercado nacional.

Queremos agradecer de una forma especial a la Compañía Petró -  
Leos Shell del Perú (Sector Agro-Químico) por su aporte en in -  
formación técnica, prueba de laboratorio, que consistió en sínte -  
sis de manufactura (referido a la Patente USA) así como también  
pruebas de Control de Calidad del Paratión Etílico técnico, lleva -  
das a cabo en sus modernos equipos de instrumentación.

\* \* \* \* \*

CAPITULO II

ETAPAS DE DESARROLLO

## ETAPAS DE DESARROLLO

Para visualizar mejor el panorama de este estudio se ha dividido en Capítulos que abarca:

- Antecedentes en los que se hace hincapié de la importancia de la industria de los insecticidas. Mostramos además la clasificación general de los insecticidas.
- Para el Estudio de Mercado, contamos con los Anuarios Estadísticos provenientes del Ministerio de Comercio - Sección Estadística; se ha hecho la proyección de la demanda hasta el año 1989. Además se ha realizado un análisis exhaustivo del comportamiento de la curva demanda - versus tiempo.
- Otro factor considerado es el tamaño de Planta y su estimación según tecnología y mercado. Para este estudio, después de haber analizado cada alternativa, optamos por la selección del tamaño de planta según la demanda del Mercado Nacional en un 70%. La capacidad de planta será de 243,000 Kg/año.
- La localización de planta juega un papel muy importante, ya que hay que tratar de minimizar costos de transporte y tratar de que la planta de paratión etílico técnico esté lo más cerca posible a las plantas formuladoras de insecticida tal como las Compañías: Petróleos Shell del Perú (Callao), Bayer-Químicas Unidas S. A. (Pueblo Libre), Pesticidas Tucuno S.A. (Panamericana Norte), Representaciones Rodval S.A. (Av. Los Ferroles), Farmagro, etc.

El lugar más adecuado sería Ventanilla.

- En relación a uso del Paratión, se especifica las formulaciones comerciales que vienen a ser preparación de paratión en diferente concentración. Ejemplo: paratión al 50%, con base e-

emulsificables aplicados después en control de áfidos, arañas, lepidópteros, escarabajos, langostas thrips, aleurodital, polillas de los frutos, curculeonidal, minadoras de hojas, cochicillas, sinfidios.

La introducción de los insecticidas órgano-fosforados, representando una nueva clase de agente farmacológico ha resultado un descubrimiento de largo alcance sobre la bioquímica del sistema nervioso de los vertebrados e invertebrados.

- En este Capítulo se describe especificación del paratión técnico según "Specifications for Pesticidas" W.H.O. Genova - 2da. Ed. 1961, descomposición e hidrólisis, efectos de corrosión, manejo de materiales técnicos, precauciones de seguridad en plantas formuladoras, procesos de mezclas en concentraciones emulsificables, escogimiento de los ingredientes solventes emulsificadores toxicantes técnico, estabilidad de almacenamiento del paratión formulado, especificación de concentrados emulsificables, contenido de toxicantes propiedades de emulsión.
- La ingeniería del proceso. - Para el desenvolvimiento de este Capítulo, contamos con diversos procesos existentes con sus respectivas descripciones, además de especificaciones de materia prima y producto; la selección del proceso se ha realizado en base al que se adapta mejor a nuestros requerimientos de tecnología, considerándose también la optimización de los equipos y la minimización en costos. Eligiéndose la Patente Británica por ser la más adecuada.

El diseño de la planta de paratión etílico cuenta con especificación y diseño de equipos, basados en balances de masa, de calor, de cantidad de movimiento y de reacciones cinéticas, etc.

Se consideró conveniente realizar pruebas de laboratorio que dieron óptimos resultados y la descripción completa de tales pruebas se consideran en este Capítulo.

Las pruebas de síntesis de manufactura del paratión etílico se realizaron en el Laboratorio de la Cía. de Petróleos Shell del Perú - Sector Agro-Químicos. (según Patente USA.).

Para determinar la sustancia activa técnica existen diversos todos de determinación tal como el Colorimétrico, descrito completamente en este estudio.

- El aspecto económico de la instalación de esta Planta considera la Inversión Total requerida: Inversión Fija y Capital de Trabajo, además Costo total de Manufactura, Financiamiento, Utilidad Neta, Flujo de Caja y Rentabilidad.
- Cabe resaltar el Aspecto de la Salud Ocupacional en el area de los insecticidas. Considerándose precauciones en su uso.

\* \* \* \* \*

## **CAPITULO III**

### **CLASIFICACION DE LOS INSECTICIDAS**

## CLASIFICACION DE LOS INSECTICIDAS

### III.1 IMPORTANCIA DE LOS INSECTICIDAS

Sin los insecticidas sería casi imposible producir muchas cosechas agrícolas en escala comercial. Otras cosechas podrían producirse sin el uso de insecticidas, pero mucho menos económicamente que en el presente y con pérdida considerable en la calidad. Por excepción, algunas plantas podrían producirse sin usar compuestos químicos. La producción de frutas y hortalizas de alta calidad sólo es posible usando compuestos químicos protectores. Los productos de calidad inferior no suelen ser vendidos.

Es difícil evaluar las pérdidas que sufre la agricultura a consecuencia de los daños producidos por los insectos, pero la cifra media corriente se calcula en cuatro mil millones de dólares al año. En el año 1968 se gastaron 142'927,000 dólares en combatir los insectos agrícolas. De esta suma unos 25'000,000 de dólares se emplearon en insecticidas agrícolas, y el resto en mano de obra, maquinaria, manejo de ésta y otros costos relacionados con la lucha contra los insectos. Estos totales han aumentado bastante en los últimos años, pero es difícil obtener información exacta.

Los insectos no limitan sus daños a las cosechas agrícolas. Los llamados insectos caseros producen grandes daños en los artículos alimenticios almacenados, los tejidos, las maderas de construcción, y de otras muchas maneras hacen la vida desagradable y costosa para la humanidad. Muchos insectos transmiten enfermedades (paludismo, fiebre amarilla) y son causantes de muertes y sufrimientos entre sectores considerables de la po-



blación. Estos hechos son difíciles de traducir en dólares y centavos; pero puede asegurarse que sin los insecticidas nadie estaría a salvo de plagas y epidemias devastadoras.

### III.2 DEFINICION Y CLASIFICACION DE LOS INSECTICIDAS

Por definición, un insecticida es una sustancia que mata insectos. Los insecticidas pueden clasificarse de diversas maneras, según lo que interese a la persona que usa la clasificación. Por ejemplo: casi todos los autores que se interesan por el modo de actuar de los insecticidas los clasifican como insecticidas de contacto, venenos estomacales y fumigantes. Esta clasificación es útil porque indica de manera general cómo debe usarse los materiales al mismo tiempo que cómo actúan.

#### VENENOS DE CONTACTO. -

Matan por contacto directo con el insecto en alguna fase de su ciclo vital.

Algunos insectos que no se alimentan con materias que pueden envenenarse son destruidos por los insecticidas de contacto. Para ser eficaces, esos compuestos tienen que ponerse en contacto con todos los miembros de una población de insectos. Esto resulta a veces sumamente difícil de conseguir. Ejemplos de insecticidas de contacto: La nicotina, usada para combatir los áfidos y otros insectos de cuerpo blando; el piretro, usado como tóxico en mucho de los líquidos para pulverización casera, y el DDT, que obra duramente un tiempo como insecticidas exterminadores, que es tal vez un término más apropiado.

### VENENOS ESTOMACALES

Son los insecticidas que obran después de ser ingeridos por el insecto. Son útiles para proteger las cosechas y puesto que suelen aplicarse antes de que aparezcan los insectos, se llaman insecticidas protectores. Muchos de nuestros insecticidas inorgánicos más antiguos, como el arseniato de plomo y el verde de París, son venenos estomacales.

### FUMIGANTES

Son compuestos que destruyen los insectos por su acción en la fase gaseosa. Los fumigantes pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos; pero para ser clasificados en esta categoría, la sustancia debe volatizarse fácilmente y ser tóxica para los insectos en estado gaseoso. Son ejemplos de fumigantes el bromuro de metilo, el sulfuro de carbono y el p - diclorobenceno.

Si bien la clasificación dada en los párrafos anteriores es útil, no es completamente satisfactoria, pues un material dado puede actuar de más de una manera; la nicotina, por ejemplo, funciona principalmente como insecticida de contacto, pero puede obrar como veneno estomacal, y a veces como fumigante.

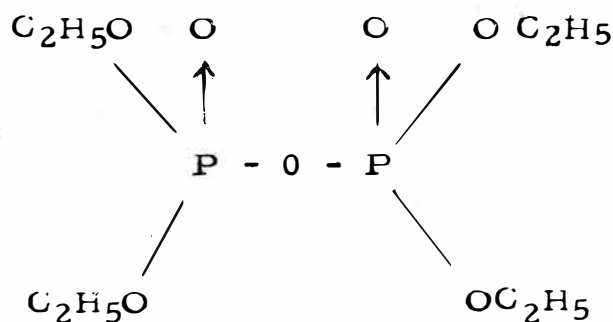
Al estudiar las propiedades químicas y las reacciones de los insecticidas conviene una clasificación química. Así, en este Capítulo clasificaremos los compuestos en tres grupos: compuestos inorgánicos, orgánicos naturales y orgánicos sintéticos.

### III. 3 COMPUESTOS ORGANICOS DE FOSFORO

#### PIROFOSFATO TETRAETILICO (TEPP).

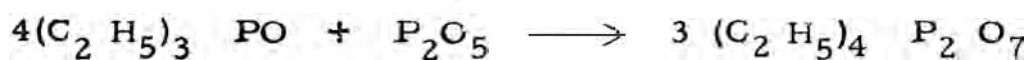
Durante la Segunda Guerra Mundial se produjo en Alemania una mezcla insecticida llamada "Bladan". Esta mezcla se producía por el procedimiento SHRADER, que consistía en hacer reaccionar fosfato trietílico y oxiclورو de fósforo (clورو de fosforilo). Durante algún tiempo se creyó que el principio activo de este producto era el tetrafosfato hexaetílico y en el mercado se pusieron materiales comerciales con este nombre.

Según investigaciones recientes, el componente más tóxico es probablemente el pirofosfato tetraetílico.



Pirofosfato Tetraetílico

Tratando tres moles de fosfato trietílico con un mol de oxiclورو de fósforo, el producto puede contener entre 8 y 20% de pirofosfato tetraetílico; el resto del material es una mezcla de Polifosfatos de etilo. El pirofosfato tetraetílico puede prepararse en concentración de 40% aumentando la razón molar de 3 a 1 hasta 5 a 1 en la reacción que acabamos de describir. Woodstock ha propuesto la obtención del compuesto por la reacción del fosfato trietílico con el pentóxido de fósforo:



El Pirofosfato tetraetílico purificado es un líquido incoloro, inodoro, soluble en agua. El punto de ebullición es 104-110° C a 0.08 mm, el índice de refracción a 25°C es 1,4170 y la densidad a la misma temperatura es 1.1810 (32). Es higroscópico, y en soluciones acuosas se hidroliza rápidamente y se convierte en fosfato dietílico, que no es tóxico. Esta propiedad tiene mucha importancia en la práctica ya que la rápida pérdida de la toxicidad después de su aplicación evita el peligro de dejar residuos venenosos. El pirofosfato tetraetílico posee toxicidad aguda muy grande para todos los animales y es absorbido rápidamente a través de la piel. Actúa como potente inhibidor de la colinesterasa, enzima que se encuentra probablemente en el sistema nervioso de todos los animales; cuando esta enzima es inactiva, muere el organismo.

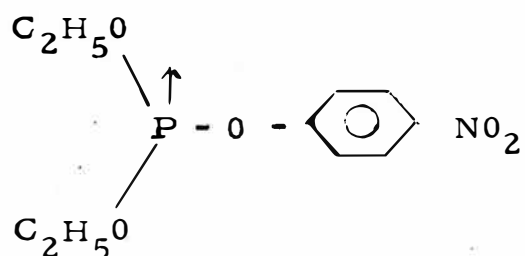
Aunque el pirofosfato tetraetílico es un insectívoro excelente, el hecho de que sea tan tóxico para los animales superiores hace que sea peligroso de manejar. Cuando se hacen mezclas y se aplican fórmulas del compuesto, deben adaptarse siempre grandes precauciones. La atropina es un antídoto bastante eficaz contra el compuesto.

Compuestos afines al Pirofosfato tetraetílico. Schrader (77) preparó y probó gran número de compuestos orgánicos de fósforo, muchos de los cuales eran totalmente insecticidas. Ninguno de los homólogos del pirofosfato tetraisopropílico ofrece gran ventaja en la lentitud con que se descompone.

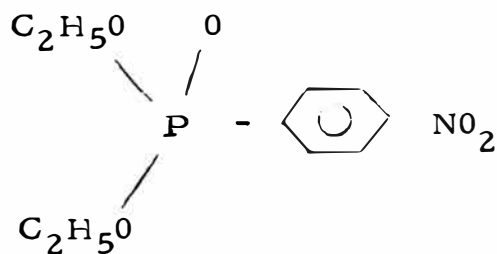
## PARATION

Este nombre designa el tiofosfato de O,O - dietilo y O - P - nitrofenilo, líquido oleoso inodoro, de color amarillo - marrón. Se prepara tratando cloruro de tiofosforilo,  $\text{PSCl}_3$ , con etilato de sodio (15,56). El paratión es soluble en casi todos los disolventes orgánicos y muy poco soluble en agua (20 ppm. a  $25^\circ\text{C}$ ). Es hidrolizado en presencia de agua, y cuando se aplica al aire libre se descompone en su mayor parte antes de los 30 días.

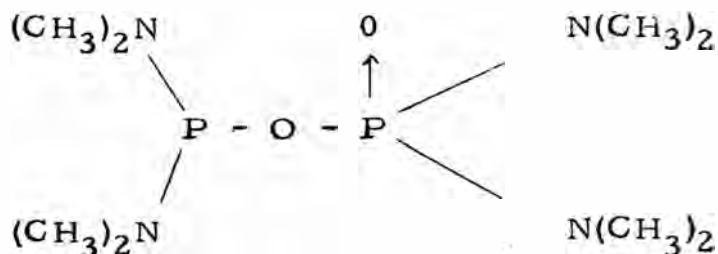
El paratión es muy tóxico para la mayoría de los insectos y garrapatas. Es también muy venenoso para los animales superiores y tiene que manejarse con mucho cuidado.



Paratión



Análogo oxigenado del Paratión



Octametil Pirofosforamida

Sus fórmulas suelen prepararse en forma de polvo o de polvos humedecidos. Su función en el cuerpo del animal consiste en inhibir la colinesterasa.

### COMPUESTOS AFINES AL PARATION

El análogo oxigenado del paration es más tóxico para los animales superiores que para el propio paration. Puede prepararse con p - nitrofenato de sodio y clorofosfato dietílico. Es un aceite inodoro de color amarillo rojizo con propiedades físicas y químicas análogas a las del paration. Es un insecticida eficaz, pero no se ha desarrollado comercialmente.

Tanto el ditiopirofosfato tetraetílico como el monotiopirofosfato tetraetílico han sido objeto de muchas investigaciones. Son de estabilidad intermedia y pueden ser útiles contra ciertas especies de insectos.

El análogo dimetílico del paration está mezclado con el paration en un producto comercial patentado.

Este es un compuesto cristalino blanco, menos tóxico para los animales superiores que el paration.

El feniltiofosfonato de O- etilo y O -P- nitrofenilo se usa mucho como acaricida. Es menos tóxico que el paration.

### BETAMETILPIROFOSFORAMIDAS Y COMPUESTOS AFINES.

Investigadores ingleses han averiguado que este compuesto tiene la propiedad de matar insectos después que ha sido absorbido por las plantas. Las sustancias que tienen esta propiedad se llaman insecticidas sistémicos. La octametilpirofosforoamida es un líquido incoloro oleoso, soluble en casi todos los disolventes orgánicos y en agua. Hierve a 118 - 122°C a 0.3mm., y tiene un índice de refracción de 1.612.

**CAPITULO IV**

**ESTUDIO DE MERCADO**

## ESTUDIO DE MERCADO

### IV.1 INTRODUCCION

En este Capítulo, mostraremos la demanda real actual del paratión etílico, así como su demanda potencial futura en el Mercado Nacional, para esto ha sido necesario contar con datos estadísticos provenientes del Ministerio de Comercio.

Cada vez que se toma una decisión para el futuro, ésta lleva cuando menos implícito un pronóstico que sirva de base para la decisión.

Se puede afirmar con toda seguridad que los pronósticos planeados, son más valiosos y exactos que los intuitivos. De lo que nos ocuparemos primordialmente en este Capítulo, será de los métodos estadísticos que parecen asegurar un grado razonable de exactitud.

En el caso del Paratión Etílico, vemos que este producto experimenta variación cíclica en su demanda, con altas y bajas alternadas, el pronóstico (predicción para el planeamiento de la producción tiene que abarcar cuando menos un ciclo.

#### IV.1.1 Datos de Importación

Obtenidos del Directorio del Importador por Sección Arancelaria, Departamento de Estadística de Comercio Exterior - Ministerio de Comercio.

#### IV.1.2 Definición del producto

-Denominación Técnica: TIOFOSFATO de 0,0  
Dietyl -P- NITRO FENILO.



-Nombre común o comercial: "PARATION E  
TILICO".

-La partida o código arancelario conocido para este producto es PARTIDA 29.21.00.02.

#### IV.1.3 Partida 29.21.00.02

En esta partida están comprendidos los Esteres y sus sales de los demás ácidos minerales, con exclusión:

- (a) De los ésteres de los ácidos halogenados (Partida 29.02 generalmente).
- (b) De los ésteres comprendidos en las partidas posteriores del presente Capítulo: por ejemplo, los ésteres del ácido sulfúrico (Partida 29.31 generalmente.

Entre estos ésteres, se pueden citar principalmente:

- 1) Los ésteres y sus sales del ácido silícico (silicato de etilo y otros).
- 2) Los dibutil - y - dicresilditiofosfato de sodio.

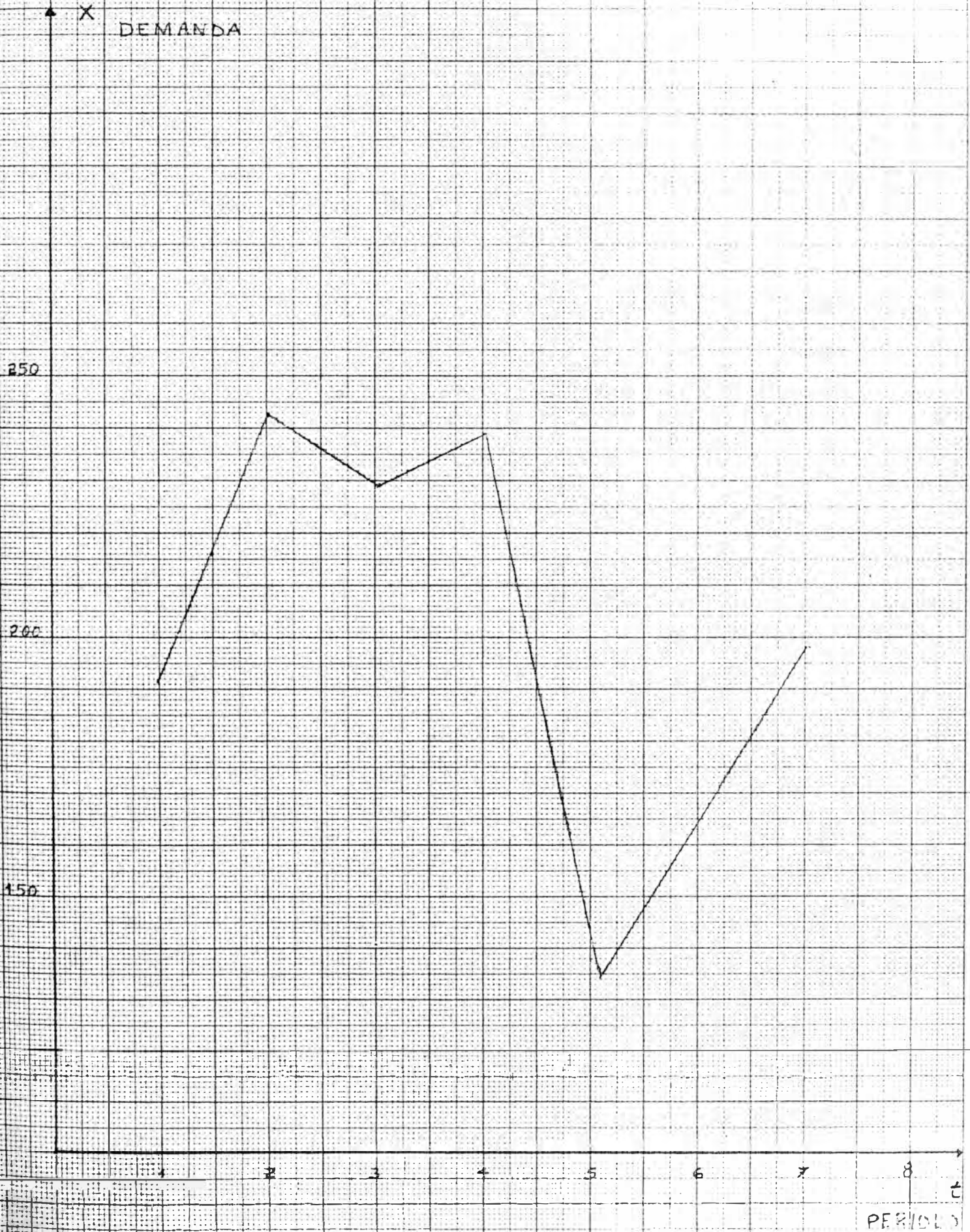
## IV.2 DEFINICION DE LAS AREAS GEOGRAFICAS PARA EL ESTUDIO DE MERCADOS

### IV.2.1 Mercado Local o Regional

Este sector del Mercado está circunscrito a la zona donde se produce este producto, es decir, a Ventanilla.

Luego de instalar una planta nueva de Paratión etílico en un punto determinado, creándose nuevos mercados a

# DEMANDA vs. PERIODO



raíz de la instalación de plantas de productos formulados derivados del Paratión etílico.

#### IV. 2. 2 Mercado Nacional

Abarcaría todo el territorio nacional,

El Mercado Nacional del Paratión - etílico se encuentra centralizado en la Zona de Lima y Callao.

#### IV. 3 PROYECCION DE LA DEMANDA HISTORICA DEL PARATI - ON ETILICO EN EL PERU.

El pronóstico o proyección de la demanda histórica del paratión etílico en el Perú, lo realizaremos básicamente a partir de los datos históricos, referentes a la demanda interna, las cuales serán presentadas en el CUADRO IV. 1.

En el Cuadro presentamos los datos históricos de demanda interna del Paratión en el Perú.

Mostraremos conjuntamente un gráfico en el que se ha planteado la demanda (X) Vs. Período (t).

## CUADRO IV.1

DEMANDA HISTORICA DEL PARATION ETILICO EN EL PERU(Ton/Año)

AÑO	<u>IMPORTACION</u>	<u>DEMANDA</u>
1972	190,712	190,712
1973	242,652	242,652
1974	228,618	228,618
1975	238,079	238,079
1976	136,012	136,012
1977	100,336	100,336
1978	197,952	197,952
1979	257,283	257,283
1980	105,260	105,260

## CUADRO IV.2

TIOFOSFATO DE O,O - DIETIL -P- NITRO FENILOPARATION ETILICOAÑO 1972

<u>País importador</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Kilos Bruto</u>	<u>Valor Soles</u>
Alemania	166,762	166,762	7'280,484
Argentina	11,250	11,250	495,096
EE. UU.	12,700	12,700	518,363

AÑO 1973

<u>País importador</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Kilos Bruto</u>	<u>Valor Soles</u>
Alemania OCC. (R. F. A.)	199,199	199,199	9'840,465
Dinamarca	14,220	14,220	592,347
EE. UU.	29,233	29,233	1'268,739

AÑO 1974

<u>País importador</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Kilos Bruto</u>	<u>Valor Soles</u>
Alemania Occ.	223,178	223,178	17'416,300
Dinamarca	5,440	5,440	520,453

## AÑO 1975

<u>País importador</u>	<u>Cantidad</u>	<u>FOB DOLAR</u>	<u>CIF Soles</u>
Alemania Occ. (RFA)	213, 519	532, 564	25'676, 455
Dinamarca	24, 560	60, 365	2'803, 351

## AÑO 1976

<u>País importador</u>	<u>Cantidad</u>	<u>FOB Dolar</u>	<u>CIF Soles</u>
Alemania Occ. (RFA)	116, 700	283, 537	21'400, 588
Dinamarca	19, 312	42, 240	3'053, 983

## AÑO 1977

<u>País importador</u>	<u>Cantidad</u>	<u>FOB Dolar</u>	<u>CIF Soles</u>
Alemania Occ. (RFA)	77, 760	163, 485	19'783, 972
Dinamarca	22, 576	48, 500	5'025, 701

TIOFOSFATO DE O,O - DIETIL -P- NITROFENILO

PARATION ETILICO

AÑO 1978

<u>País importador</u>	<u>Cantidad Kilos Bruto</u>	<u>FOB Dolar</u>	<u>CIF Soles</u>
Alemania Occ. (RFA)	177,280	384,961	69'837,912
Dinamarca	20,672	44,521	7'351,273

AÑO 1979

<u>País importador</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Kilos Bruto</u>	<u>Valor FOB</u>
Alemania Occ.	254,286	254,286	600,260
Chile	277	277	1
Dinamarca	2,720	2,720	6,113

AÑO 1980

<u>País importador</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Kilos Bruto</u>	<u>Valor FOB</u>
Alemania Occ.	105,260	105,260	283,869

## CUADRO IV-3

COMPAÑIAS QUE IMPORTAN PARATION ETILICO

<u>EMPRESA</u>	<u>DIRECCION</u>	<u>ACTIVIDAD</u>
Bayer Químicas Unidas S.A. Privado Extran- jero.	Av. Bolívar 165	Comercio
Cía. de Petró- leo del Perú S.A. Privado Extran- jero.	Las Begonias 351	Energía y Minas.
Pesticidas Tucuno S.A. Privado Nacional	Panamericana Norte	Industrial
Representaciones Rodval S.A. Privado Mixto con Part. Estatal	Av. Los Ferroles	Mixtos



#### IV.4 DEMANDA FUTURA

- (1)  $X^t = 192.997 + 12.8072 t$        $t = 1, 2, 3, 4$   
 (2)  $X^t = 315.052 - 35.796 t$        $t = 5, 6$   
 (3)  $X^t = -217.307 + 59.323 t$        $t = 7, 8$

Para la demanda pronosticada se considerará el 70%, por r que el 30% corresponde a importaciones hechas por la Compañía A lemana Bayer.

A continuación se muestran los resultados:

CUADRO IV.4

<u>Año t</u>	Demanda Pronosti- cada	Demanda Pronosticada con el 70% <u>...</u>
1980- 9	308.26	215.78
1981- 10	321.069	224.75
1982- 11	333.876	233.71
1983- 12	346.68	242.67
1984- 13	150.296	105.80
1985- 14	186.902	130.26
1986- 15	672.54	470.78
1987- 16	731.863	512.30
1988- 17	293.48	205.66
1989- 18	329.276	231

Para las demandas pronosticadas para los años 1986-87, no se las considerará porque al tratar sobre la capacidad de planta e ingeniería del proceso, se estaría sobrediseñando la planta. Por lo tanto se descarta estos 2 años.

**CAPITULO V**

**TAMAÑO DE PLANTA**

## TAMAÑO DE PLANTA

### V.1 INTRODUCCION

Este Capítulo va a referirse a la capacidad o al tamaño máximo de la Planta, que producirá Paratió Etílico, para ello es necesario contar con varios factores considerados importantes, que influyen de modo directo o indirecto, condicionando y limitando el tamaño de Planta.

### V.2 ESTIMACION DEL TAMAÑO DE PLANTA

Los principales factores involucrados en el tamaño de Planta, son:

- Tamaño del Mercado
- Tamaño según Tecnología
- Tamaño según disponibilidad de materia prima.

#### V.2.1 Tamaño de Planta según el tamaño de Mercado

El tamaño a elegir estará en función directa al mercado a satisfacer, desde su primer año de operación hasta cuando esté funcionando en su capacidad al noveno año, deberá por lo tanto la alternativa a seleccionarse satisfacer como mínimo el Plan de Producción 1988 (Año 8).

La relación tamaño Mercado, considera la demanda potencial del paratió etílico - técnico, en base a sus usos y aplicaciones futuras de alguna forma aumentando la demanda futuro de este producto.

### V. 2. 2 Tamaño de Planta según Tecnología.

El tamaño de planta desde el punto de vista tecnológico para producir paratió n etílico, considera las características tecnológicas de las plantas industriales dedicadas a la producción de esta producción de este producto, como son la BAYER de Alemania, y la Monsanto Chemical Co. de Estados Unidos, que tienen ambas una capacidad elevadísima, por ejemplo, el caso de la Monsanto Chemical Co. que tiene una producción de 629,46 x 10 toneladas/año.

La tecnología nos va a servir de ayuda para la parte de Ingeniería de proceso, no así para el tamaño de planta.

### V. 2. 3 Tamaño de Planta según materia prima

Analizando la materia prima, vemos que está relacionado a las diversas patentes de síntesis de manufactura del paratió n etílico, tales son Patente de Alemania, de Estados Unidos y de Gran Bretaña.

Una de las materias primas comunes es el alcohol etílico, que se compraría en el Mercado Nacional. Otras de las materias primas que se importaría sería el Paranitrofenol y el Tricloruro de fósforo o cloruro de tiosfosforilo.

## V. 3 CONCLUSION

Hemos llegado a la conclusión de que nuestra Planta de Paratió n etílico, va a tener capacidad o tamaño según el Mercado, que está en función directa a la Demanda Proyectada o Futura.

Al iniciarse el primer año pronosticado, tendrá una capacidad de 216 ton/año y el octavo año tendrá 243 ton/año. Por lo tanto , la capacidad máxima será 243 Tn/año.

\* \* \* \* \*

**CAPITULO VI**

**LOCALIZACION DE PLANTA**

## LOCALIZACION DE PLANTA

### VI.1 INTRODUCCION

El objeto del estudio de la localización es el de analizar varias alternativas de localización de la planta, para seleccionar aquella que minimice los costos operativos.

El método consiste en hacer un análisis de los factores que influyen en la localización cuantificándolos hasta donde sea posible.

### VI.2 ESTUDIO DE LOCALIZACION DE LA PLANTA

Los principales factores que influyen en forma directa e indirecta en la localización de nuestra planta son:

- Ubicación de Mercado
- Ubicación de los centros de Abastecimiento de materias primas e insumos
- Disponibilidad de mano de obra
- Disponibilidad de Servicios Industriales
- Disponibilidad de infraestructura urbana y medios de comunicación.
- Disponibilidad de infraestructura tecnológica.
- Política de descentralización e incentivos tributarios.

#### VI.2.1 Localización de Planta según la ubicación del Mercado,

La forma en que se encuentra geográficamente repartida la demanda, es un factor de mucha importancia en la determinación de la localización, pues nuestro objetivo es de insta -

lar una sola fábrica para todo el mercado geográfico y la cuantía de la demanda a atenderse deberá ser satisfecha desde la localización elegida.

CUADRO VI. 1

LOCALIZACION DE PLANTA

Método Ponderado

Nombre	Peso Relativo	Bayovar		Callao		Ventanilla	
		Calif.	Puntos	Calif.	Puntos	Calif.	Puntos
Materia prima	40	10	400	1	40	10	400
Mercado	30	4	120	4	120	5	150
Tecnología	15	5	75	4	60	10	150
Transporte Infraestructura Urbana, Servicios generales.	15	7	105	4	60	4	60
	100		700		280		760

Puntos Acumulados: 100.

ESCALA DE CALIFICACIONES:

Muy bueno	(9 - 10)	puntos.
Bueno	(5 - 8)	puntos.
Regular	(2 - 4)	puntos.
Deficiente	(0 - 1)	puntos.

El lugar elegido sería Ventanilla.



**CAPITULO VII**

**CARACTERISTICAS DEL PARATION**

## CARACTERISTICAS DEL PARATION

### VII. 1 PROPIEDADES GENERALES DEL PARATION

El Paratión Técnico es miscible en solventes de hidrocarburos aromáticos, solvente de hidrocarburo clorinado y de muchos alcoholes ésteres, cetonas y aceites vegetales, pero tiene solubilidad limitada en solventes de hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular, incluyendo kerosene.

La solubilidad en agua a 25°C, es aproximadamente 50 p. p. m. para el paratión etílico.

La Organización Mundial de la Salud, tiene especificaciones apropiadas para el paratión técnico (Specifications for Pesticides" W. H. O. Génova 2da. Ed. 1961).

Las Especificaciones son:

Paratión Técnico (Especificación WHO/S15/11.R1).

El material comprende paratión y será en la forma de líquido oscuro, libre de impurezas extrañas o adición de agentes modificantes y cumple con los siguientes requisitos:

Contenido Paratión	90%	Peso mínimo
Acidez	0.3%	Peso mínimo
Contenido de acetona insoluble	0.5%	
Contenido de agua	0.05%	
Gravedad específica	1.2537	mínimo

Considerando el paratión; W.h.C. sostiene que: "Experiencias con estos insecticidas en la actualidad han presentado grave peligro a la salud pública. Su uso debería ser limitado, donde la alternativa no es posible. Solamente la impregnación de cordones para control de moscas cae en esta categoría".

La presión de vapor será reportada 0,000038-mmHg. a 27,4°C respectivamente.

## VII. 2 DESCOMPOSICION E HIDROLISIS

El Paratión Técnico es estable a temperatura ambiente pero no en temperaturas elevadas.

Paratión no es estable arriba de 110°C, el metil paratión es menos estable.

El paratión es hidrolizado en solución alcalina pero son relativamente estable en condiciones estable neutras.

La velocidad de hidrólisis de metil paratión es más grande en condiciones alcalinas.

Los componentes también tienden a descomponerse en la presencia de materiales portadores normalmente usados en formulaciones sólidas de insecticidas.

## VII. 3 CORROSION

Paratión es descrito como material significativamente corrosivo al aluminio, latón, cobre, plomo, níquel, estaño, zinc, monop, fierro negro. El material técnico es normalmente su -

ministrado en un cilindro de fierro negro con un forro de barníz.

Paratión metil técnico, es no corrosivo para cilindro de acero bajo normal condiciones de almacenamiento.

En general, los materiales de construcción, normalmente usado en pesticidas; en planta de mezclas son adecuadas para formulaciones de mezclas de paratión, pero equipo de acero dúctil no es recomendado para formulaciones de metil-paratión, en vista de la contaminación de los productos con fierro, el cual origina formación de gel en almacenamiento.

Cuando el equipo de mezclas de líquidos de acero inoxidable es usado, es recomendable que tiempo de residencia de las formulaciones sea conservado a un mínimo. Cuando equipos de acero dúctil es solamente empleado, es recomendable que el tanque de mezcla y servicio recubierto internamente sea después de arena o arena barrenada con amina.

"Epiote: pintura de resina el cual provee un inerte revestimiento, el cual es permanente si es protegido de daño mecánico y no está sujeta a temperatura arriba de 60°C.

Cobre es considerado no aceptable como material de construcción en equipo de mezcla.

#### VII.4 MANEJO DE MATERIAL TECNICO

En vista de la seria descomposición térmica del paratión y del metil paratión, debería ser almacenado en áreas a prueba de fuego bajo cubierta y lejos de algún posible fuente de so-

brecalentamiento. El contenido debe ser disuelto antes de usarse.

Condiciones que se debe tener en cuenta:

- (1) Exposición del cilindro a una directa luz solar (tomando cuidado para prevenir sobrecalentamiento local de la cabeza del cilindro) y destapar ellos de vez en cuando (asegurando que el tapón esté sellado).
- (2) Los cilindros de almacenamiento por varios días deben estar en un cuarto tibio, manteniendo a temperatura no mayor de 40°C. Además, se tienen que invertir los cilindros diariamente.
- (3) Sobre la parte externa del cilindro pasar agua tibia (no mayor de 40°C) e invertir el cilindro frecuentemente (cada media hora). Cuando la solución aparece completa y el contenido ha sido mezclado, el tapón deberá ser fácilmente sacado por un operador (protegido contra posible efecto de presión construido en el cilindro) quien deberá probar el contenido con una varilla para asegurarse que los cristales no permanezcan.

#### LIMPIEZA DE LOS EQUIPOS DE APLICACION:

Los equipos de aplicación deben ser lavados después de su uso mediante una solución de soda cáustica caliente repetidas

veces. Nunca deben de volverse a usar sin haberse limpiado; los envases deben ser destruídos o quemados.

## VII. 5 ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LOS INSECTICIDAS ORGANO-FOSFORADOS.

Los insecticidas órgano-fosforados están extensamente desarrollados debido más que nada a los trabajos desplegados por el pionero GERHARD SHRADER de la fábrica Bayer, Alemania, trabajos que empezó allá por el año de 1934.

Desde la publicación de sus trabajos en 1947, miles de compuestos fosforados han sido evaluados por sus propiedades insecticidas, muchos de los que actualmente están en uso industrial, aparte de los que aún se encuentran en experimentación.

METCALF (8) afirma que: El número de compuestos órgano-fosforados altamente tóxicos es aparentemente limitado, y su conformidad como insecticida puede ser determinada por sus propiedades físico-químicos tales como la estabilidad, presión de vapor y solubilidad, las cuales determinan si ellos son venenos de contacto o sistémico, con actividad residual o transitoria y su relativa toxicidad a los insectos y otros animales, lo cual, seguramente, determina como pueden ser empleados.

La introducción de los insecticidas órgano-fosforados, representando una nueva clase de agente farmacológico, ha resultado un descubrimiento de largo alcance sobre la bioquímica del sistema nervioso de los vertebrados e invertebrados.

A. - MODO DE ACCION DE LOS TOXICOS FOSFA -  
TADOS.

1) Entrada al cuerpo de los insectos.

Como otros eficientes insecticidas de Con - tacto, los tóxico órgano-fosforados han sido presentados para pe - netrar muy rápidamente a través de la cutícula de los insectos.

Este aspecto ha sido estudiado por WERNER PFAFF (9) extendiéndolo exclusivamente al compuesto E-605, base de los insecticidas en estudio en el presente trabajo. Señala que el E-605, desarrollado por la Farben Fabriken Bayer en 1944, es un dietil - p - nitro - fenil tiofosfato, el cual actúa co - mo un insecticida neurótropo por contacto; que, sin embargo, ac - ciona también como veneno oral y respiratorio. Su trabajo con - sistió en averiguar si el E-605 o uno de sus componentes era ca - paz de penetrar por la cutícula del insecto en puntos sin apertura natural (estigmas, órganos sensoriales, pelos, etc.).

Para este estudio escogió como insecto ex - perimental al Periplaneta americana por las razones siguientes: el insecto en estudio no debía tener cutícula ni muy dura ni muy blanda, los segmentos abdominales debían ser lo suficientemente grande, como para hacer posible los ensayos biológicos aislados de permeabilidad, y no debía tener pelos, toda vez que se trataba de estudiar la permeabilidad de la cutícula homogénea.

Previo el ensayo experimental, efectuó un extenso estudio sobre la estructura y la composición de la cutícula

de este insecto, determinado los índices de PH para las distintas capas componentes de la cutícula, el número y contenido de los canales de poro, distribución de la proteína en la cutícula, observaciones óptico-polorizantes y microelectrónicos de la cutícula, investigaciones en luz ultravioleta y comprobación mediante rayos X.

\*\* \*\* \*



**CAPITULO VIII**

**USOS DEL PARATION**

## USOS DEL PARATION

### VIII. 1 USOS DEL PARATION FORMULADO

#### Objetivo.

Es mostrar el uso del paratión etílico técnico, en formulaciones comerciales en diferentes grados de concentración. Se ha considerado conveniente describir un experimento detalladamente.

#### Nombres comerciales.

Gorothión, Genthion, Lethalaire G-54, Niram, Orthoplos, Paradust, Paraflow 25, Paraspra, Phoskil Planthión, Porthión, Thioplos, Folidol, Ekatox, Alkron, Vaphophos.

#### Usos: (tipos de plagas)

Se aplica el Paratión Etílico técnico en grado comercial en el control de muchos áfidos, arañas, lepidópteros, escarabajos, langostas y thrips en frutas, verduras y cultivos forrajeros; polillas de los frutos, curculiónidos y varias querezas en los frutos, minadores de hojas, cochinillas y sinfilidos.

### VIII. 2 EXPERIMENTO

Siendo los insecticidas: Folidol E-605, Parathión 25 y Exatox 20 los más comunmente empleados ante la defeción del BHC, en el Control químico del "arrebatiado" y estando todos constituidos por el mismo principio activo (0,0 dietil paratirofenil tiosfosfato), variando tan solamente en los materiales inertes

y concentraciones, el objeto de este experimento puede resumirse en las tres cuestiones siguientes:

A. - Determinar la capacidad letal de las diferentes formulaciones comerciales del "Paratión" sobre la especie *Dysdercus peruvianus* Guerin,

#### Materiales y Métodos:

Se trata de tres formulaciones comerciales del Parathión que al momento de iniciar el experimento existían en el Mercado Nacional,

Los insecticidas que se estudiaron pertenecen a:

Folidol E-605 - Farbenfabriken Bayer AG  
(Socolan S. A.), Parathión 25 - Stauffer Chemical Co., (Cosmana S. A.) - Ekatox 20 - Sandoz S. A. Basilea - (J. A. Benavides Cía.).

Los nombres entre paréntesis indican en firmas comerciales que en nuestro medio representan a los fabricantes de dichos insecticidas.

### VIII. 3 PREPARACION DE LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE INSECTICIDAS.

Originalmente, para todos los insecticidas en estudio se tomaron las mismas concentraciones de producto técnico: 0.0% - (testigo), 0.025%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.8%, 1.6% y 3.2%. Fue así que se prepararon primero una solución madre

de 100cc, a partir del producto comercial considerando que el Folidol E-605 tiene una concentración de 46.7%, el Parathión al 25% y el Exatox al 20% de sustancia activa, respectivamente.

La cantidad exacta necesaria del Producto Comercial para que contenga las diferentes concentraciones tomadas fueron calculadas por la fórmula:

$$Q = \frac{q \times cd}{cp}$$

en la que:

Q = Cantidad en cc. de Producto Comercial a la que se agrega agua hasta completar las 100 c. c. de la solución madre.

q = c. c. de la solución madre

cd = concentración deseada en % y

cp = concentración del producto comercial a partir del cual se prepara la solución madre.

Así fueron calculados las diferentes cantidades de producto comercial para cada insecticida y concentraciones en estudio.

Posteriormente, los fabricantes por intermedio de sus representantes, objetaron esta determinación de dosis - por la razón de que había que considerar las densidades tanto del Producto Comercial como de la sustancia activa con el fin de obtener la verdadera concentración de la sustancia activa,

Este hecho obligó a efectuar una corrección en las concentraciones originalmente tomadas, mediante la determinación de un factor de corrección para cada insecticida con el fin de tener las concentraciones correctas.

Para la determinación de los Factores de Corrección para cada insecticida, se han seguido los mismos pasos, por lo que tomaremos uno de ellos para detallar cómo fueron calculados estos factores.

#### FACTOR DE CORRECCION PARA FOLIDOL E-605.

De acuerdo a los datos proporcionados por sus fabricantes, el producto comercial tiene una densidad de 1,1729 Kg. y la sustancia Activa: 1,2655 Kg. (ésta última densidad de la sustancia Activa es la misma para los otros insecticidas).

Esto quiere decir que 1 litro de FOLIDOL E-605 (Producto Comercial) pesa 1,1729 kg. y que en peso contiene 46,7% de sustancia Activa, o sea: 547,7 grs. de sustancia Activa. Se procede entonces, a calcular a cuántos c. c. equivalen estos 547,7 grs. de sustancia Activa para ello.

$$\frac{\text{Peso}}{\text{Densidad}} = \frac{547,7}{1,2655} = 432,79 \text{ c. c. de sustancia activa.}$$

Luego, para FOLIDOL E-605 su factor de corrección sería:

$$\text{FC} = \frac{432,79}{467} = 0,9267$$

De la misma manera, se calculó el Factor de Correc

ción para el PARATHION partiendo de que 1 galón de Parathión 25 (Producto Comercial) pesan 8 libras americanas (454 grs. de Libra Americana). Su factor de corrección calculado fue:

$$FC = 0.7589.$$

Para el caso de EXATOX 20, como sus representantes no tenían conocimiento de la densidad del Producto Comercial ésta fue determinada en el Laboratorio de Química UNA la que arrojó una densidad de: 0.9675. El factor de corrección calculado fue: 0.7645.

Con estos factores se procedió a efectuar las Correcciones de las concentraciones originalmente tomadas.

\*\* \*\* \*

**CAPITULO IX**

**INGENIERIA DEL PROCESO**

## INGENIERIA DEL PROCESO

### IX.1 INTRODUCCION

En esta Sección presentaremos descripciones de procesos existentes relacionadas a las producciones de parathión etílico - técnico, a partir de diferentes materias primas, la selección del proceso tecnológico, especificaciones de materia prima y del producto del proceso y especificaciones de los equipos del proceso tecnológico elegido, además consideraciones del diseño y construcción de una planta de insecticida específicamente parathión.

### IX.2 PRINCIPALES PROCESOS EXISTENTES

Debido a la creciente demanda por parte del sector de la agricultura referente a insecticidas fosfatados, desde la Segunda Guerra Mundial para obtener una mejor producción en el campo agrícola.

Los insecticidas fosfatados fueron en sus inicios manufacturados a través de síntesis orgánica, para ello contamos con las Patentes provenientes de Estados Unidos, Alemania, Gran Bretaña,

Para dichas patentes contamos con diversas materias primas y diferentes tecnologías.

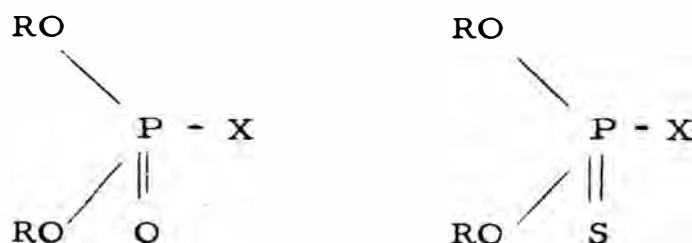


IX. 2. 1 PATENTE ALEMANA

N° 848041

Método de Obtención de Esteres del Acido  
Ortofosfórico y Tiofosfórico.

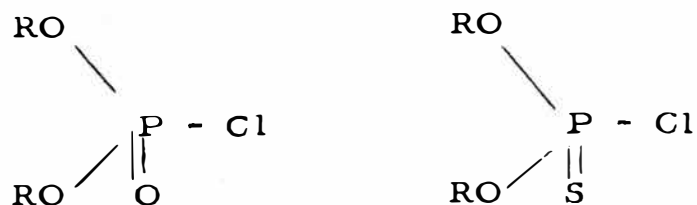
Según la fórmula:



Donde X es un radical ácido, básico en un ester; se puede obtener ésteres de dichos ácidos por distintos caminos.

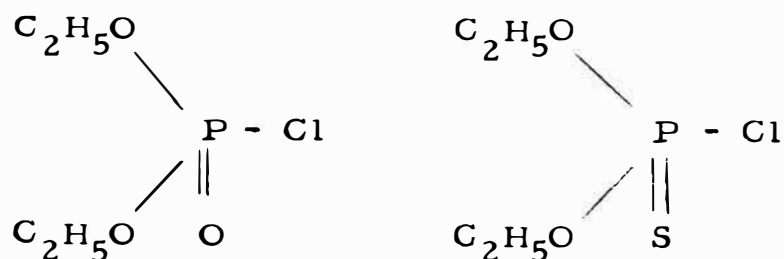
Estas reacciones son en parte muy variables difíciles de realizar técnicamente.

Un método técnico posible es la transformación del  $\text{POCl}_3$  y  $\text{PSCl}_3$  a los productos intermedios.



Y estos productos intermedios volverlos a transformar con compuestos de sodio de alcohol correspondiente.

Por ejemplo:



Se puede obtener de tal modo que una solución de etilato de sodio al 10% puede actuar sobre el cloruro oxifosforoso y el cloruro tiofosforoso. De aquí se forman juntos con los monocloruros deseados también el mono y el triester de ambos ácidos, los cuales al ser lavados con agua son destruidos pero que tienen un significado importante en el rendimiento de los productos secundarios en la siguiente reacción,

La transformación de ambos cloruros fosforoso con alcoholito de sodio permite alcanzar un rendimiento de 95% en producto secundarios, siempre y cuando se produzca alcoholito de sodio en Xilol en una forma bien distribuída y sin exceso del correspondiente alcohol.

Con este fin se utiliza Sodio Metálico en Xilol hirviendo de tal modo que se funda y se agita fuertemente, para ser finamente distribuída. Después de enfriado se añade lentamente la cantidad equivalente de sodio del alcohol absoluto y se agita hasta que todo se haya convertido en alcoholito. Se considera que la cantidad de Xilol y alcoholato que se haya alcanzado es una mezcla de ambos al 10%. Si esta mezcla se agita fuertemente en cantidades correspondientes de cloruro Oxifosforoso o clo-

ruro tiofosforoso, se obtiene el monocloruro con un rendimiento del 95%.

Este producto intermedio se transforma sin ser separado por acción de compuestos orgánicos; ese es el ester del ácido-orto y/o tiofosfórico con este fin se añade la cantidad necesaria del compuesto orgánico en la solución de Xilol y se agita durante 6 horas llevando a la temperatura de ebullición del Xilol (140°C).

Esta transformación se origina a la temperatura de 140°C, agitándolo circularmente fuertemente y en reflujo.

Luego es enfriado y finalmente se filtra la mezcla para separar el Na cl formado.

La solución de Xilol ya filtrada es calentada al vacío a 60-70° donde el Xilol es evaporada y luego por condensación recuperado.

Después de la evaporación del Xilol, se obtiene el producto final en la forma deseada para ser utilizada.

Estos productos serán utilizados como insecticida.

#### Ejemp. 1. -

32 kg. Na se añade en 300 kg. de Xilol deshidratado e hirviendo (agitación rápida y circular).

El sodio se funde y se distribuye en forma fina luego es enfriado a 20°C; y se van añadiendo 65 kg. de alcohol absoluto en el lapso de 2 - 3 horas. El hidrógeno producido es expulsado a través de un refrigerante de reflujo. La solución Xilol -

etilato se sigue agitando, y se traslada a otro recipiente donde se encuentra 120 kg. de cloruro tiofosforoso.

La transformación del cloruro tiofosfórico se lleva a cabo a 20°C y agitando circularmente.

Después son añadidos 120 kg. de polvo de paranitrofenol sódica deshidratada. Luego de esto la temperatura deberá alcanzar el punto de ebullición del Xilol (140°C) en el lapso de 6 horas y luego otras 6 horas deberá estar en reflujo con buena agitación, manteniéndose la misma temperatura. Luego será enfriado y filtrado la solución de Xilol para separar el Na cl.

La solución filtrada será evaporada y luego enfriado obteniéndose así 120 kg. de ácido tiofosforoso - O - dietilester - O - P - nitrofenil ester.

### Ejemplo 2.

32 kg. de Na son añadidos a 900 kg. de Xilol hirviendo y deshidratado bajo agitación rápida. El sodio se funde y se distribuye finalmente.

Luego es enfriado y se añaden a 65 kg. de alcohol absoluto en forma lenta en el lapso de 2 a 3 horas.

El hidrógeno formado es expulsado a través de un refrigerante de reflujo. La mezcla de Xilol es agitada en forma continua y se añaden a 110 kg. de cloruro oxifosforoso que se encuentra en segundo recipiente.

La reacción se produce con enfriamiento exterior y agitación fuerte. Luego de añadir el último etilato debe ser agitado durante 6 horas a 20°C. Después se añaden 103 kg. de p-nitroanilina y se sube la temperatura a 140°C en el lapso de 6 horas.

Luego de alcanzada dicha temperatura se sigue agitando 6 horas más. Luego de enfriado se filtra y se evapora al vacío el Xilol (60-70/) condensándose posteriormente. Como producto final se obtiene el dietilester del ácido p - nitranilido fosfórico.

### Ejemplo 3

32 kg. se añaden bajo agitación rápida a 900 kg. de Xilol deshidratado hirviendo. El sodio se funde y se distribuye en forma fina. Enfriar a 20°C y agregar 65 kg. de alcohol absoluto en el lapso de 2 a 3 horas. El hidrógeno formado se expulsa a través de un refrigerante de reflujo.

La solución Xilol - etilato se agita en forma continuada y se traslada a un recipiente que contiene 120 kg. de tiocloruro fosforoso.

La reacción se lleva a cabo a 20°C mediante agitación.

Después de añadido el último etilato se sigue agitando durante 6 horas de 20°C. Luego son añadidos 130 kg. del dietilester del malonato sódico y se calienta lentamente hasta 140°C se agita durante 6 horas. Luego de enfriado se filtra y se evapora al vacío el Xilol; para la obtención del Dietilmalomiltiofosfato - O,O - dietil ester.

## IX. 2. 2 PATENTE DE ESTADOS UNIDOS

### METODO PARA PREPARAR TIOFOSFATO

Este invento se refiere a ésteres del ácido monotiofosfórico, particularmente de aquellas mezclas del esteres de aril-alquil.

En los esteres del ácido monotiofosfórico uno de los hidrógenos del ácido monotiofosfórico ha sido reemplazado con un aril o un radical sustituido y en los otros dos hidrógenos, se ha reemplazado con un alquil o radical alquil sustituido.

Se está incrementando el uso de tal ester, en el campo de adición a agentes para lubricantes, tratamiento de paño, telas y como insecticida y fungicida.

En particular, el dietil p-nitrofenil monotiofosfato que ha demostrado ser altamente tóxico a una amplia variedad de pestes de insectos.

El valor del método mejorado para la preparación de tal ester es evidente.

Se ha encontrado que un monoaril-dialquil monotiofosfato puede ser preparada rápidamente con excelente resultado reaccionado alrededor de dos proporciones moleculares de un alcohol, con una proporción molecular de un dihaluro ácido.

Los dihaluros pueden ser preparados con exce

lente rendimiento por calentamiento de un dihaluro ácido de un monaril fosforoso con azufre elemental, el dihaluro ácido del monoarilfosforoso se prepara previamente y con alto rendimiento haciendo reaccionar el trihaluro fosforoso con alrededor de una molécula equivalente de fenol.

El dihaluro ácido de un monoaril monotiofosfórico conteniendo uno o más sustituyentes en el núcleo aril puede ser usado si se desea y el correspondiente monoaril dialquil monotiofosfato sustituido, preparado por el método del invento, tiene que tener un grupo sustituyente o radical que sea no reactivo bajo condiciones de reacción.

Tal sustituyente no reactivo incluye al cloro Bromo, Nitro, Alquil, cicloalquil y muchos otros grupos.

Los dihaluros sustituido y compuestos intermedio puede ser preparado por el método y mencionado para preparación de compuestos.

Posteriormente, los alcoholes sustituidos pueden ser usados en el proceso para producir un monoaril di - (alquil sustituido) monotiofosfato, considerándose sólo que el grupo sustituyente sea no reactivo, bajo condiciones de la reacción.

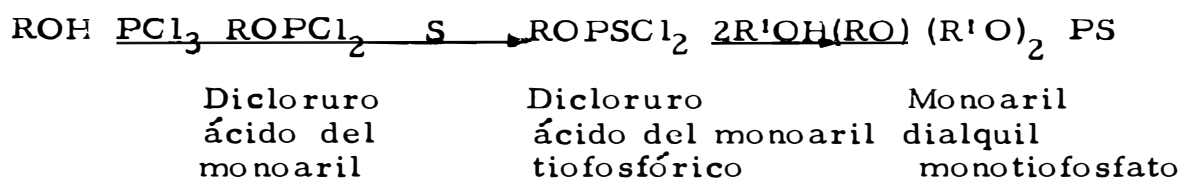
Tal sustituyente no reactivo incluye el cloro Bromo alquil, aril, cicloalquil y muchos otros grupos.

Se entiende que el grupo sustituyente en el núcleo aril y en los dos grupos alquil pueden ser diferentes.

Es deseable que cualquiera que uno, dos o tres de esos radicales pueden estar libre de sustituyentes.

Se entiende que cuando nos referimos a un monoaril dialquil monotiofosfato y compuestos intermedios, lo hacemos a compuestos que contienen sustituyentes no reactivos como se definió anteriormente.

El invento puede ser representado por la siguiente ecuación usando tricloruro de fósforo, como trihaluro de fósforo,



donde R representa un aril o un radical aril sustituido.

R' representa un alquil o un radical alquil dichos sustituyentes son no reactivo bajo condiciones de reacción.

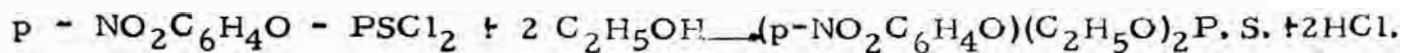
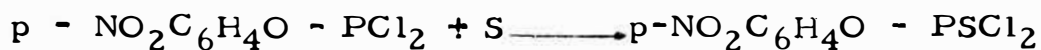
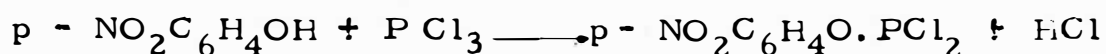
Es entendido también que no obstante, el método está descrito con particular referencia a el uso del tricloruro de fósforo y a la formación y uso del cloro, contenido en los compuestos intermedios.

Otro halógeno contenido en los compuestos intermedios, por ejemplo: Bromo contenido en el tribromuro de fósforo, puede ser usado.

En el caso de la preparación del mono-p-nitrofenil dietil monotiofosfato, usando tricloruro de fósforo como trihaluro de fósforo, por ejemplo las reacciones involucradas son ilustradas



por la siguiente ecuación:



En la breve descripción del proceso que se va hacer más adelante, se observa que el azufre es introducido dentro de la molécula; siguiendo la introducción del radical aril, pero antes de la introducción de los radicales alquil. Este procedimiento tiene ciertas ventajas inherente al método, que no ha sido descrito por métodos previos.

El dicloruro ácido del mono aril fosforoso parece ser más reactivo con azufre, que con un monoaril dialquil fosfito, se observa un poco o casi nada de descomposición en cualquiera de los dicloruros durante esta reacción con azufre o del dicloruro ácido del monoaril monotiofosfórico formado.

La purificación del dicloruro ácido del monoaril tiofosfórico, para separar el azufre no reaccionado es efectuado rápidamente en varias formas, por ejemplo por destilación del dicloruro al vacío.

Esto es posteriormente más ventajoso, al reaccionar el trihaluro fosforoso con fenol; al introducir el grupo aril primero dentro de la molécula, que introducir primero los dos grupos alquil.

Es bien conocido que en la mayoría de las reacciones los alcoholes son más reactivos que los fenoles y que el primer átomo de halógeno en un trihaluro de fósforo es más reactivo que el segundo y tercer átomo de halógeno.

En el presente método por esto reacciona el átomo de halógeno más reactivo con el componente hidroxil menos reactivo y el hidroxil compuesto con el menos reactivo de los halógenos.

En esta forma la reacción entre un fenol y el último halógeno es lenta, el remanente del átomo fosforoso es desalojado.

Continuando con el método descrito aquí, es necesario seguir manipulando el mono aril dialquil monotiofosfato, para seguir el último paso del proceso, las principales impurezas remanente en la mezcla reaccionante, empieza a ser haluro de hidrógeno y un exceso del alcohol, el cual puede ser nuevamente usado. Ambos son rápidamente volatilizados a una temperatura relativamente baja y una purificación posterior de la mezcla del ester es generalmente innecesario.

Pueden ser usados fenol y alcoholes para preparar el ester monotiofosfórico, utilizando el método del invento incluyendo fenol, cresol fenifenol, metanol, etanol, propanol, fenol o-nitrofenol, nitrofenol o -p-diclorofenol metoxifenol, p-etoxi-o cresol, bromofenol, p-acetilfenol, cloroacetilfenol, cloronaftol, beta-cloronaftol, beta, -etoxietanol; bromo butanol, clorobutanol, betabromoetanol, cloroisopropanol, beta acetoxietanol y muchos otros.

Preferentemente, son usados alcoholes, conteniendo no más de 10 átomos de carbono.

Altos alcoholes y sus productos sustituidos, tal como el dodecanol, hexadecanol, clorohexadecanol, metoxidecanol y sus semejantes pueden ser usados si se desea.

Una modificación del invento contempla el uso de alcoholes sustituidos, donde los sustituyentes no reactivo comprende núcleo aromático; tal como alcohol bencílico; alcohol nitrobencílico, alcohol metoxibencil; metil bencil, alcohol, alfa - naftilmetanol, beta-ciclohexil-etanol, y sus semejantes correspondientes dialquil sustituido, monoaril dialquil monotiofosfato son formados.

Otra modificación del invento contempla el empleo de una proporción molecular de un glicol, tal como etilenglicol; propilenglicol, o el polietileno; o polipropilenglicol; en vez de dos proporciones moleculares de un alcohol en la última etapa del proceso, donde el ester monotiofosfórico formado; tiene dos grupos dialquil interconectados.

Un ejemplo de tal ester es el monoetilen, mono p-nitrofenil - monotiofosfato están interconectados.

El método del invento, el cual describe con particular referencia la preparación del dietil p - nitrofenil monotiofosfato; pero se entiende que el método es de aplicación general.

En el primer paso del método, donde el tricloruro de fósforo reacciona con el p- nitrofenil; la reacción es acompañada convenientemente por el calentamiento de ambas sustancias. La reacción es llevada a cabo en un diluyente inerte líquido aunque el uso de

tal diluyente no es esencial. Diluyente inerte adecuado incluye disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, benceno, xileno y muchos otros.

El diluyente y el tricloruro de fósforo son calentados a una temperatura de reacción conveniente; posteriormente el p-nitrofenol es adicionado gradualmente a la mezcla calentada. Para mejores resultados proporciones equimoleculares de tricloruro de fósforo y el p-nitrofenol, pueden ser usados y llevada a una temperatura de 30°C hasta 100°C aproximadamente.

De allí que alta o baja temperatura de reacción puede ser usada si se desea. Cuando se usa tetracloruro de carbono, la mezcla reaccionante es llevada a reflujo por un corto tiempo. (10 a 15 minutos aproximadamente).

El tetracloruro de carbono es entonces destilado de la mezcla; y el dicloruro ácido del p-nitrofenil fosforoso es purificado posteriormente en el próximo paso del proceso. El dicloruro puede ser destilado al vacío si se desea para purificarlo un alto porcentaje, o buen rendimiento del dicloruro ácido del p-nitrofenil fosforoso es obtenido de esta forma.

En el segundo paso del proceso, la reacción del dicloruro ácido de p-nitrofenil fosforoso con azufre es llevado a calentamiento por algunas horas a una temperatura entre (80°C y 225°C) aproximadamente, preferentemente entre 100°C y 200°C aproximadamente.

La reacción se completa generalmente en 2 a 30 horas, dependiendo principalmente de la temperatura empleada.

La reacción puede ser llevada a cabo con o sin el uso del diluyente líquido inerte, pero en la mayoría de los casos, el uso del diluyente es de poca importancia.

Entre los diluyentes inertes que pueden ser usados se incluyen aquellos que se mencionaron en el primer paso de la discusión de este proceso, la reacción puede ser llevada a cabo si se desea a presión sobreatmosférica.

Cuando un diluyente es empleado, es preferible que tenga a lo menos acción solvente, sobre el azufre. Cuando todo el azufre haya reaccionado, el producto dicloruro ácido del p nitrofenil monotiofosfórico puede ser volatilizado al vacío, el diluyente inerte incluido en la mezcla.

Generalmente, el dicloruro puede ser usado sin una posterior purificación directamente para la preparación del dialquil mono aril monotiofosfato. El azufre reactante si se desea puede ser empleado en la forma de polisulfuro de un metal alcali tal como el polisulfuro de sodio, polisulfuro de potasio o el polisulfuro de calcio.

En el tercer paso del proceso la reacción del dicloruro ácido del p - nitrofenil monotiofosfórico con etanol, se lleva a cabo calentando una proporción del primero, con alrededor de dos proporciones del segundo; preferentemente en la presencia de alrededor de dos proporciones moleculares de un haluro de hidrógeno, aceptar tal como piridina, quinolina, picolina y sus semejantes.

Generalmente un diluyente inerte no es necesario en esta etapa del proceso, no obstante un diluyente tal como lo men-

cionaremos en la discusión del primer paso del proceso, puede ser incluida en la mezcla reaccionante si se desea.

La reacción se desarrolla rápidamente cuando un haluro de hidrógeno aceptor es incluida en la mezcla; se debe tener cuidado que no se eleve la temperatura y se mantenga entre 20° y 60°C.

La reacción se completa en pocos minutos o pocas horas.

El dietil p - nitrofenilmonotiofosfato puede ser recuperado rápidamente por adición de agua a la mezcla separándose en dos capas.

La capa acuosa conteniendo hidrocioruro del haluro del hidrógeno aceptor por ejemplo: hidrocioruro de piridina puede ser separado y tratado con alcali; y el haluro de hidrógeno aceptor recuperado para el reuso.

La capa no acuosa, la cual consiste de dietil p - nitrofenil monotiofosfato y de diluyente inerte insoluble en agua, la cual va a ser separada mediante una destilación fraccional, para quitar la humedad y recuperar el diluyente inerte.

El dietil p - nitrofenil monotiofosfato que queda se purifica si se desea por destilación al vacío, pero es generalmente de mayor pureza si se utiliza destilado. Como mencionamos previamente de que el dialquil monoaril monotiofosfato es usado como insecticida.

Ellos también son usados como intermediarios en la preparación de otros insecticidas como componentes activos, incluyendo tales componentes al tetraester de ácido ditiofosfórico y el tiopirotiofosfórico.

Estos ácidos tienen la siguiente fórmula:



Estos productos son preparados por calentamiento de un alquil monoaril monotiofosfato con penta sulfuro de fósforo, preferentemente alrededor de 100°C a 200°C.

En algunos casos similares el dialquil monoaril monotiofosfato, cuando es calentado con pentóxido de fósforo, se convierte en tetraesteres del ácido monotiopirofosfórico, teniendo la probable fórmula:



Si este tema fuera posteriormente descrito con respecto a compuestos conteniendo azufre, a el invento contemplaría la preparación del insecticida usando compuestos del selenio o telurio en vez de azufre.

Los reactantes y productos del proceso son de otra manera similar a los descritos aquí.

El siguiente ejemplo se da solamente como una ilustración y constituye un cierto avance del invento, no debe ser tomado como factor limitante.

#### EJEMPLO:

La mezcla de 150 gr. de  $\text{Cl}_4\text{C}$  y 135 gr. de  $\text{PCl}_3$  fue calentado alrededor de 60°C y 135 gr. de p - nitrofenol es agitado dentro de la mezcla por un período de 15 minutos. Vapores de ácido clorhídrico se forman por la adición del p - nitrofenol.

Al destilar  $\text{Cl}_4\text{C}$  de la mezcla reaccionante y continuando la destilación al vacío, fue obtenido un porcentaje sustancial de ácido dicloro p - nitrofenil fosforoso.

Un duplicado de la mezcla reaccionante preparada usando  $\text{C Cl}_4$ , p - nitrofenol y  $\text{P Cl}_3$  como se describió arriba fue calentada, suficientemente para eliminar una parte de  $\text{C Cl}_4$  y el residuo añadirlo a 34 gr. de azufre.

La mezcla completa fue calentada bajo reflujo hasta que todo el azufre se disolviera. La temperatura de la mezcla reflujo fue alrededor de  $100^\circ\text{C}$  al comenzar el período de reflujo pero levantó algo durante las 24 horas que continuó el reflujo.

La mezcla fue enfriada y filtrada a través de lana de vidrio para retener una pequeña cantidad de azufre no reaccionada.

La mezcla filtrada fue calentada para volatizar  $\text{C Cl}_4$  y el residuo destilado al vacío.

Un rendimiento sustancial del dicloruro ácido del p - nitrofenil monotiofosfórico fue obtenido.

El dicloruro ácido del p - nitrofenil monotiofosfórico destilado fue añadido gradualmente a la mezcla de 100 gr. de etanol anhidro y 158 gr. de piridina, mientras la temperatura se mantiene alrededor de  $60^\circ\text{C}$ .

Ocurre una reacción rápida y la mezcla fue mantenida alrededor de  $60^\circ\text{C}$ , por espacio de 30 minutos después que la adición fue completa después fue enfriada y agitada despacho dentro de 700 ml. de agua.



La capa inmiscible de agua pesada fue lavada con dilución acuosa del HCl para remover algunas trazas de piridina existente allí.

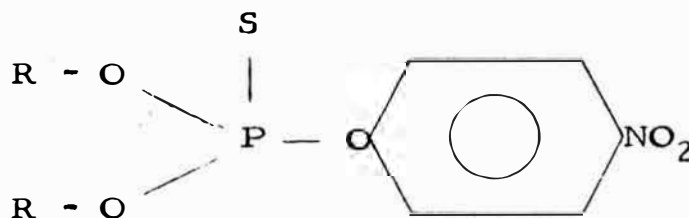
Lo lavado y la capa acuosa fueron juntados o mezclados y alcalinizadas para recuperar la piridina de una manera convencional.

La capa aceitosa lavada fue calentada para volatilizar la humedad, y el residuo fue destilado en vacío. Un rendimiento global de alrededor de 85% de la cantidad teórica de dietil p - nitrofenil monotiofosfato fue obtenida basada en el p - nitrofenil usado.

IX. 2. 3 PATENTE BRITANICA

Preparación de Esteres Tiofosfatados Orgánicos.

Monsato CHEMICAL Company, una Corporación organizada bajo la ley del Estado de Delaware, EE. UU. declara la naturaleza de esta invención y de qué manera es desarrollada; será particularmente descrita por lo siguiente. Esta invención relativa de Esteres Orgánicos Tiofosfatados, más particularmente relativa al proceso mejorado comercialmente factible para la preparación de O,O - dialquil O - para nitrofenil tiofosfato, Esteres de la forma general:



Donde R representa una cadena de alquilo con teniendo 1 y no más de 8 átomos de carbono. El término genérico de esterres tiofosfatos orgánicos es limitado para incluir solamente esos esterres representados por la fórmula general,

Esterres Orgánicos Tiofosfatados en particular el O,O dietil O - Para nitrofenil-tiofosfato, son de considerable interés como insecticidas.

Tales Esterres fueron preparados al reaccionar 2 moles del apropiado alquilato de sodio con 1 mol de cloruro de tiofosforil formando el cloruro de dialcoxitiofosforil. Este

producto de reacción fue añadido a una mol de Para-nitrofenato sodio anhidro suspendido en monoclorobenceno. Este proceso particular en producciones bajas y es extremadamente dañoso. Con el fin de preparar Para-nitrofenato de sodio en monoclorobenceno es necesario añadir Para-nitrofenol a monoclorobenceno neutralizando con una solución de hidróxido de sodio y subsiguiente deshidratación por medio de una Destilación azeotrópica del Monoclorobenceno en agua. Durante la destilación hay una tendencia al amontonamiento del Paranitrofenato de sodio y estará sujeto a sobrecalentamiento local. Este sobrecalentamiento a veces causa la descomposición violenta del Para-nitrofenato de sodio, de ahí que las preparaciones hechas comercialmente de esta suspensión tienen que ser hechas cuidadosamente.

Es un objeto de esta invención proveer un proceso mejorado para la preparación de Esteres Orgánicos Tiofosfatados. De acuerdo con la presente invención hay una provisión de un Proceso para la preparación de un Tiofosfato Orgánico de la fórmula general descrita que comprende la reacción de un cloruro dialcoxitiofosforil; el sustituyente alcoxi contiene de 1 a 8 átomos de carbono con una porción de un metal alcalino Para-nitrofenato en un medio alcalino y manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción a  $10^{\circ}\text{C}$ .

De acuerdo a la invención un cloruro de dialcoxitiofosforil es preparado en la manera normal y reacciona con una proporción molecular de un metal alcalino Paranitrofenato en un medio alcalino a  $10^{\circ}\text{C}$ .

Esta reacción puede ser llevada a cabo en varias formas: Al cloruro de dialcoxitiofosfórico preparado de una manera normal puede ser añadido Paranitrofenol y subsiguientemente una solución ~~alcohólica~~ de un metal alcalino alquilato formando un metal alcalino Paranitrofenato que reacciona en formación con el cloruro de dialcoxitiofosforil para formar ester tiofosfatos orgánicos en alta productividad.

La reacción puede también ser llevada a cabo reaccionando cloruro de dialcoxitiofosforil con un metal alcalino paranitrofenato en un medio alcalino.

SINTESIS DE MANUFACTURA DEL O,O - DIETIL - PARANI-  
TROFENIL TIOFOSFATO.

83.1 lbs. de cloruro de Tiofosforil fue añadido a 417.4 lbs. de una solución 20% aproximadamente de Etilato de Sodio en alcohol etílico, manteniendo la temperatura en 10°C. A esta mezcla fue añadido 68.2 lbs. de Paranitrofenol.

La masa de reacción fue agitado por mezcladores por aproximadamente 16 hrs. en el cual la reacción fue completada una gran porción de alcohol etílico del mezclador fue destilado a presión atmosférica. A la mezcla de reacción fue añadido 47 galones de agua con el fin de disolver el cloruro de sodio y separar el O,O - dietil - O - Paranitrofenil Tiofosfato del alcohol residual. La mezcla resultante fue bombeada a través de un filtro precubierto con el fin de remover grumos. El filtrado fue separado en una capa superior acuosa que fue decantada de la capa de abajo de O,O dietil - O - para - nitrofenil Tiofosfato. La capa orgánica fue secada por calentamiento a 100°C bajo una presión reducida de 110 mm Hg. por 0.5 horas.

El producto final O,O dietil O - para nitrofenil Tiofosfato fue obtenido en una producción total de 70% basada en cloruro de Tiofosforil. El O,O dietil O - para - nitrofenil tiofosfato obtenido es un líquido aceitoso de color marrón oscuro.

Mientras cantidades y temperatura específica ha sido puesto en la síntesis, no es intención que el desarrollo del Proceso de esta invención será limitado solamente a estas cantidades y tem-

peraturas expresadas. Así, por ejemplo, mientras 2 a 2,2 moles de alquilato de sodio de un alcohol alquilo contiene al menos 1 no más que 8 átomos de carbono. A una mol de cloruro tiofosforil es ilustrado en el rango preferido de cantidades de reactivos por la formación de cloruro de dialcoxitiofosforil; cantidades más grandes o menos de alquilo de sodio puede ser utilizado. Entonces, si mayor que 2.2 moles de alquilato de sodio son usadas excesivas cantidades de trialquil tiofosfato son formados y si menos que 2 moles de alquilato de sodio son usados, excesivas cantidades de alcoxitiofosforil dicloruro son formados.

La Concentración de Etilato de Sodio en alcohol etílico puede ser considerado variado. Sin embargo, si la Concentración de Etilato de sodio es incrementada arriba de 20% etilato de sodio tiende a cristalizar de la solución de alcohol. Si la concentración es reducida bajo 20%; la reacción puede todavía ser llevada a cabo. Sin embargo, las provisiones deben ser hechas por incremento de cantidades de la solución requerida.

Las reacciones son mejores llevadas a cabo a una temperatura en el rango de 10°C. Exceso de temperatura de 10°C promueve la formación de trialquil tiofosfato si la temperatura es reducida bajo  $\pm 10^\circ\text{C}$ , la reacción procede lentamente.

Los reactantes, cloruro de tiofosforil, solución de alcohol alquil de alquilato de sodio y para-nitrofenol debería ser anhidro con un contenido de humedad menos que 0.3% por peso.

Mientras es más económicamente factible utilizar la misma solución de alquilato de sodio en el alcohol correspondiente para la reacción en la formación de cloruro de dialcoxiofosforil y la reacción final para la formación de dialquil Para-nitrofenil Tiofosfato, una diferente solución de alcohol de una solución diferente de alquilato de sodio puede ser utilizada en la última reacción.

Así en la formación de sodio Para-nitrofenato en la Síntesis, una solución de butilato de sodio en alcohol butílico podría haber sido empleada. Sin embargo, el alcohol recuperado de la última reacción es anhidro y puede ser reciclado para la preparación de cantidades adicionales de alquilato de sodio; es preferible utilizar el mismo alcohol y alquilato de sodio en la última reacción como fue usado en la primera reacción.

El orden de añadir los reactantes en el paso de arriba mencionado en el Proceso Nuevo de esta invención es en cierto grado significante. Es preferible que los reactantes sean añadidos, así como no se tenga presente una mezcla de cloruro de dialcoxiofosforil y una solución alcohólica de alquilato de sodio sin la adición de Para-nitrofenol en tal cantidad que la proporción molecular del Para-nitrofenol se aproxime o exceda la proporción molecular de alquilato de sodio presente en la mezcla.

En la síntesis descrita es ilustrado el procedimiento preferido para llevar a cabo la reacción; esto es la formación de sodio para-nitrofenato, no es intención que la inven-

ción de solicitudes será limitado a este procedimiento.

Ha sido encontrado que buenas producciones y pureza del producto puede ser obtenido para añadir el para - nitrofenol y solución alcohólica de alquilato de sodio simultáneamente al cloruro de dialcoxitiofosforil,

Además la solución alcohólica de para-nitrofenato de sodio puede ser preparada separadamente por la adición de una proporción molecular de alquilato de sodio en una solución de alcohol y reacciona el para-nitrofenato de sodio formado y contenido en un medio alcohólico con cloruro de dialcoxitiofosforil ya sea por adición de solución alcohólica de para-nitrofenato de sodio al cloruro dialcoxitiofosforil a la solución alcohólica de para-nitrofenato de sodio.

Es importante que para - nitrofenol será usado en la razón de una proporción molecular a la cantidad de cloruro de tiofosforil inicialmente utilizado. Sin embargo, la cantidad puede ser variada en alguna extensión.

Si la cantidad de para - nitrofenol fue disminuída, la reacción deseada no puede ser completada. Si la cantidad de para - nitrofenol fue incrementada excesivas cantidades de para - nitrofenol, para - nitrofenato de sodio, permanecen sin reaccionar.

Es también preferido que alquilato de sodio será usado en la razón de una proporción molecular en la canti -



dad de para-nitrofenol empleado. Sin embargo, la cantidad puede ser variada a alguna extensión. Si la cantidad de alquilato de sodio es incrementado sobre una proporción preferida; excesivas cantidades de trialquil-tiofosfato son formados afectando el rendimiento del producto final,

Si menos cantidades son usadas, el rendimiento del producto final será disminuído cuando todo el cloruro de dialcoxitiofosforil no ha reaccionado para formar O,O - dietil - para nitrofenil tiofosfato.

## SINTESIS DE MANUFACTURA DEL PARATION METILICO

A una mol de cloruro de tiofosforil en un reactor adecuado fue añadido 2.05 moles de metilato de sodio, conteniendo como un 20% solución en alcohol metílico; manteniendo la temperatura en 10°C. A esta mezcla fue añadida 1 mol de Para-nitrofenol y a la solución resultante fue añadida 1 mol de metilato de sodio conteniendo en un 20% solución de alcohol metílico, manteniendo la temperatura en 10°C; la agitación fue continuada por 16 hrs. en el tiempo que la reacción fue completada.

Aproximadamente 80% exceso del alcohol metílico fue destilado a presión atmosférica del destilador con agitación. Al residuo se le agregó agua, siendo después filtrada y decantada.

La capa de agua fue decantada del material orgánico y el producto final O,O dimetil O - Para nitrofenil tiofosfato fue secado a 110°C bajo 100 mm Hg. de vacío un espacio de 0.5 horas.

## SINTESIS DE MANUFACTURA DEL PARATION BUTILICO

A 8 moles cloruro tiofosforil contenido en un Reactor adecuado fue añadido 2 moles de butilato de sodio conteniendo 20% solución de butilato de sodio en butanol. La temperatura fue mantenida bajo 10°C durante el período de adición.

A esta masa de reacción fue añadido 1 mol de sodio Para-nitrofenato anhidro conteniendo 20% solución en alcohol butílico. Durante este período de adición la temperatura fue mantenida en 10°C.

La mezcla fue agitada por 16 hrs. en el tiempo que la reacción fue completada. Exceso de butanol fue destilado del destilador a presión atmosférica.

La masa de reacción resultante fue purificada de acuerdo al procedimiento de la Síntesis del Paratión Metílico. El producto resultante fue O,O dibutil - O - Para - nitrofenil Tiofosfato.

SINTESIS DE MANUFACTURA O,O - di - (2 etil hexi) O - para - nitrofenil tiofosfato.

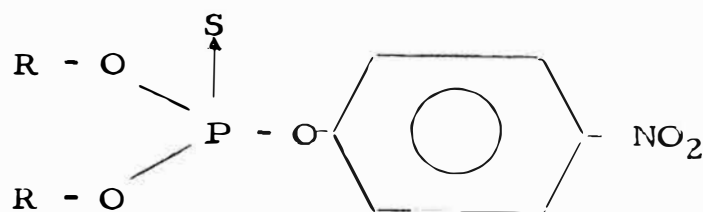
A 1 mol de cloruro de tiofosforil fue añadido sobre un período de 3 hrs., 2.1 moles de sodio, 2 etilhexilato conteniendo un 10% solución de sodio 2 - etilexanol, manteniendo la temperatura bajo 10°C. A esta mezcla fue añadida 1 mol de para-nitrofenol y subsiguientemente sobre un período de 2hrs., 1 mol de sodio 2 - etilhexilato conteniendo 10% solución en 2 - etilhexanol. La mezcla fue agitada por 16 hrs. en el tiempo que la reacción fue completada.

Exceso de (2 - etilhexanol) fue removido por destilación bajo presión reducida. El producto húmedo fue sujeto a destilación a vapor.

La capa de agua fue decantada de el material frío y la capa orgánica secada a 110°C bajo 100mmHg de vacío por 0.5 hrs.. El producto resultante fue (O,O - di - 2 etilhexi - O - para - nitrofenil tiofosfato).

Haciendo particularmente descrito y averiguado la naturaleza de nuestra invención y en qué manera la misma será desarrollada, declaramos:

1. Un proceso para la preparación de Esteres orgánicos tiofosfatados de la fórmula general:



donde R representa un radical alquilo, conteniendo al menos 1 y no más que 8 átomos de carbono, en el cual 1 proporción molecular de un metal alcalino Para - nitrofenato en un medio alcalino y manteniendo la temperatura de mezcla de reacción 10°C.

2. Un proceso acordado en (1) en el cual el metal alcalino Para - nitrofenato es sodio, Para - nitrofenato formado por reaccionar para-nitrofenol con alquilato de sodio en una solución alcohólica el alquilato de sodio será de un alcohol alquilo de 1 a 8 átomos de carbono en la molécula,

3. Un proceso según (1) en el cual se añade al cloruro dialcoxitiofosforil, una proporción molecular de Para - nitrofenol y así simultáneamente o subsiguientemente hay adición de una proporción molecular de alquilato de sodio en medio alcohólico, el alquilato de sodio será de alcohol alquilo conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono en la molécula,

4. Un proceso de acuerdo a (1) en el cual una proporción molecular de cloruro tiofosforil es reaccionado con dos proporciones moleculares de alquilato de sodio contenido en una solución alcohólica y la mezcla de reacción resultante es reaccionada

do con una proporción molecular de un metal alcalino para - ni trofenato en un medio alcohólico.

5. Un proceso para la preparación de O-O dietil, O, O dibutil ó O, O dí - (2-etilhexi) O - para nitrofenil tiofosfato que comprende reacción de 1 proporción molecular de cloruro tiofosforil con 2 proporciones moleculares de etilato de sodio, butilato de sodio ó sodio 2 - etil hexilato disuelto en el alcohol correspondiente, manteniendo una temperatura de reacción 10°C; adición a la mezcla de reacción formada una proporción molecular de alquilato de sodio en solución alcohólica.

6. Un proceso de acuerdo a (5) en el cual el cloruro de tiofosforil es reaccionado con sodio 2 - etil hexilato y el alquilato de sodio es sodio - 2 etil hexilato.

7. Un proceso de acuerdo a (6) en el cual el cloruro de tiofosforil es reaccionado con etilato de sodio.

8. Esteres orgánicos tiofosfatados preparado de acuerdo al proceso de manufactura particularmente descrito y determinado.

IX. 3 MODELO DE DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UNA PLANTA DE INSECTICIDAS DE FOSFATO EN EE.UU.

Nueva Planta de Paratión Etílico y Metil Paratión combinaría mejor los servicios de seguridad, operaciones más simples y costos de producción más bajos con posible ventaja de ahorro en transportes para producción y materia prima.

El Departamento de Ingeniería de Monsanto CHEMICAL ensambló un grupo para diseño y construcción de la Planta de Paratión.

Este grupo consistía del Gerente de Proyecto, dos Ingenieros de Proceso, un Ingeniero Mecánico, un Ingeniero Instrumental, un Ingeniero Electrónico, un Superintendente de Construcción asignado al Campo y un Ingeniero de Control de Costo en una base de tiempo partido. El grupo hizo el diseño del Proceso y muchas de las especificaciones mecánicas para el equipo.

Ellos prepararon el diagrama de flujo del Equipo y materiales de Instrumentación, líneas de medida, equipo y materiales e instrumentación. Un Ingeniero de Costo estimó el Costo de Construcción del Proyecto.

El grupo de Ingenieros usó un modelo para hacer un Layout alternado y arreglo de Estudios.

### INGENIERIA:

El diseño fue basado en datos operacionales de una Planta de Nitro y en datos de Investigación. La nueva Planta tiene, básicamente, el mismo proceso usado en Nitro, con refinamiento en Layout y Control.

El proyecto incluía servicio de desagüe, manejo de materia prima y solvente, almacenaje, sistema de refrigeración, torres de enfriamiento y sistema de agua, manejo del residuo del proceso y sistema de disposición, tanques de almacenamiento de agua para incendio, bombas y sistema de tubería externa.

Materiales de Corrosión fueron seleccionados sobre la base de estudios de Corrosión.

### SEGURIDAD EN EL PROCESO:

Construcciones de seguridad para la prevención de daño a la Planta o Personal incluye detalles de Construcciones simples y no costosas, las cuales son novedad en muchas plantas químicas que produce materiales con elementos intermedios inestables de alta toxicidad.

Para prevenir escapadas de materiales tóxicos, todas las líneas son soldadas y rebordadas en servicio de proceso.

Principales servicios y control de motores son localizados fuera de la Unidad de Area. Nitrógeno es usado para purgar instrumentos.



### CONDICIONES DE SEGURIDAD EN EL DISEÑO.

La seguridad es la finalidad del Diseño para prevenir daño personal y posible daño al servicio físico de la Planta.

La clave para conservar la Planta bajo control es tener buena medida y control de temperatura; es decir, que la Planta esté bien instrumentada.

Todos los instrumentos de temperatura son del tipo fracaso seguro, en el cual el instrumento de mal función en vez de ir al punto cero, el controlador iría al punto alto.

Sistemas de elemento sensible son del tipo fracaso-seguro.

Para asegurar un control de temperatura más positivo, la sección de reacción de la Planta tiene un sistema cerrado, el cual automáticamente contraresta el Control Manual.

La principal función del Sistema Cerrado es el Control de temperatura en la chaqueta del Reactor, también Controles de Presión en recipientes, agitadores, alimentadores y otros casos que podían afectar la operación de la Planta.

### DISTRIBUCION DEL DESAGUE.

Una de las características importantes críticas de una Planta que maneja materiales que son potencialmente muy tóxi-

cos, que son corrosivos o que causan molestias en un servicio de distribución de desagüe, afortunadamente carbonato de sodio común rápidamente reacciona con Paratión para que dicha solución no sea tóxica.

También neutraliza mucho los productos intermedios que pueden ser tóxicos a algún grado de inestabilidad.

La línea contiene cal para neutralizar el sub-producto H Cl.

IX. 4 QUIMICA DEL PROCESO Y COMO AFECTA AL DISEÑO EN INGENIERIA.

Paratión es el común nombre para O-O-Dietil-O-p-nitrofenil tiofosfato.

El metil análogo es solamente otro derivado en apreciado uso como insecticida.

Estos materiales fueron de aplicaciones comerciales de investigación en gases tóxicos por Alemanes antes y durante la Segunda Guerra Mundial.

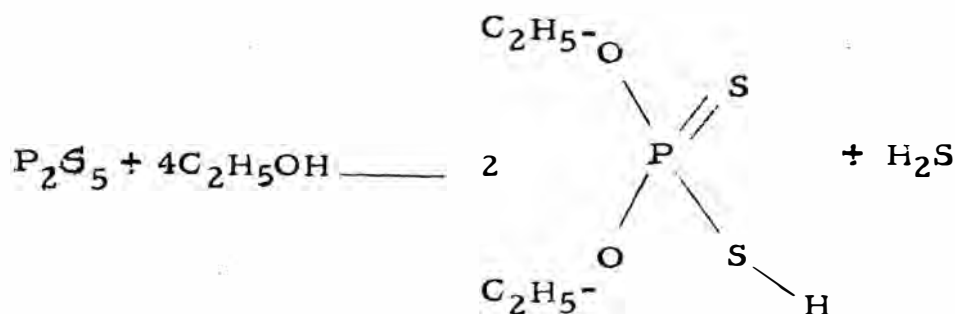
Los gases del paratión matan por dañar el sistema nervioso del organismo viviente. Los científicos alemanes trabajaron anteriormente en extremo letal (gases - nervios), para obtener más bajos niveles de toxicidad para comercial práctica de insecticidas.

Componentes de fosfatos relativos e insecticidas fueron los resultados con razonable precaución de seguridad, insecticidas fosfatados orgánicos, son fabricados por varios manufactureros sin peligro.

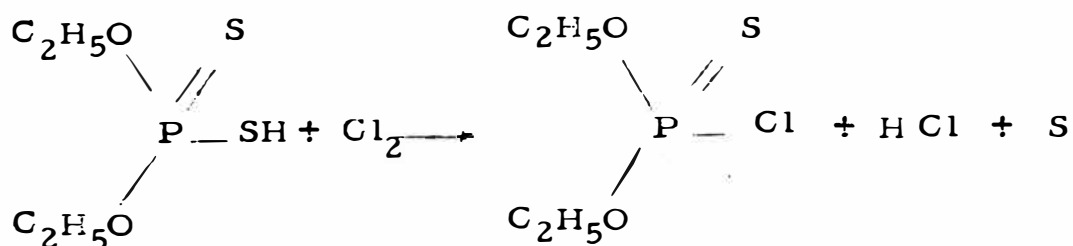
Gran número de legumbres del campo usan ellos, particularmente quienes cosechan algodón, cítricos y frutas deliciosas, además con poco reporte de efectos dañosos.

Hay tres importantes reacciones para hacer paratión: pentasulfuro fosforoso, reacciona primero con alcohol etílico, pa\_

ra hacer un ester y producir sulfuro de hidrógeno durante la reacción.

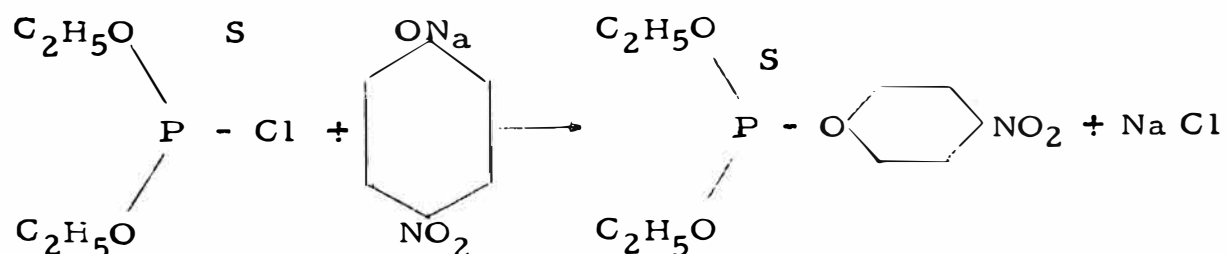


Entonces el ester es clorado para producir un dialquil fósforo cloro tionato intermedio. La fórmula química llega a ser la expresada como sigue:



Cloruro de hidrógeno es producido en la reacción y sulfuro es obtenido como subproducto.

El fósforo cloro tionato intermedio reacciona con sodio p-nitrofenato para producir paratión:



Como estas reacciones son exotérmicas, las más importantes consideraciones de ingeniería son temperatura precisa (in-

formación y control).

Control y observación de temperatura toma una parte grande en instrumentos en planta Anniston.

Subproductos gaseosos son ambos tóxicos y molestos aunque el proceso de manufactura no opera a presión mucho más grande que la atmosférica, o tanques cerrados son necesarios a través de la Planta.

Subproductos de estas reacciones son depositados o llevados por líneas auxiliares a la Planta.

$H_2S$ , fosfato orgánico y azufre son productos de la reacción. Los productos de combustión son desasorbidos para remover el óxido de sulfuro y fósforo. Las corrientes de agua del proceso contienen ácido clorhídrico, paranitrofenol, algunos fosfatos orgánicos como subproductos, solventes orgánicos, cloruro de sodio como subproducto de la reacción del proceso siendo manejados en el sistema de distribución de desagüe de la Planta.

## IX.5 DESCRIPCION DEL PROCESO

El Proceso consiste en obtener el Paratión Etílico en un período de tiempo de 21 hrs.

Para ello se necesita como reactantes cloruro de tiofosforilo, Etilato de Sodio al 20% en alcohol etílico y para - nitrofenol.

Los reactantes se encuentran almacenados en tanques de alimentación T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>; siendo transportados mediante sus respectivas Bombas P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, hacia el Reactor tipo tanque de Mezcla Continua con chaqueta de enfriamiento donde se producen las reacciones de Esterificación de Tiofosfatos orgánicos a una temperatura de 10°C, a presión atmosférica.

La masa de reacción es agitada por 16 hrs. Luego del tiempo de reacción requerido, este flujo es calentado (E-O) hasta 19°C; para ser después transportado hacia la columna de Destilación (D-1) para recuperar una gran cantidad de alcohol etílico de la mezcla residual; con la finalidad de ser usado nuevamente en la preparación del etilato de sodio al 20% en solución etílico, para esto primero se bombea hacia un tanque de almacenamiento (T-3).

La mezcla Residual proveniente del Reboiler (E-2) es llevado mediante bombeo (P-5) hacia un tanque de mezclado (T-4) - donde se le agrega gran cantidad de H<sub>2</sub>O para disolver el cloruro de sodio y favorecer la separación del Paratión Etílico de los demás componentes. A continuación la solución resultante acuosa

es conducida por medio de la Bomba (P-6) hacia un filtro (F-1) con el objeto de retener los grumos formados (puede ser p - nitro fenil no reaccionado, dietilato de tiofosforilo, etc.). La solución filtrada conteniendo agua, HCl, Cl Na y paratión etílico; se lleva a un Acumulador-Decantador (S-1), para separar la capa orgánica Paratión Etílico (de mayor densidad) de la capa acuosa de menor densidad; asimismo de acumular estas fases para darle tiempo a la separación.

La capa orgánica con un contenido de humedad (5%) es bombeada (P-7) hacia un calentador (E-3) en este equipo se calienta hasta 100°C; posteriormente el flujo calentado ingresa a un vaporizador Flash; en la que el H<sub>2</sub>O vaporizada mediante una bomba de vacío (P-9) a una P = 110 mm Hg. es extraída eliminándose de esta forma el contenido de agua parcialmente.

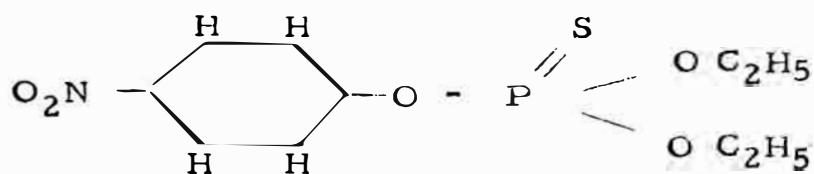
Obteniéndose así el producto final Paratión Etílico (líquido aceitoso de color marrón oscuro) según especificación con un contenido de humedad del 0,05%.

Finalmente es conducido a un tanque de almacenamiento (T-5) mediante una bomba de descarga (B-8) para ser después comercializado.

IX. 6 ESPECIFICACION DEL PRODUCTO: PARATION ETILI - CO.

Nombre Químico: O,O - dietil p - nitrofenil tiofosfato.

Fórmula desarrollada:



Peso molecular	:	291.28
Estado físico	:	Líquido
C o l o r	:	Amarillo a marrón oscuro
O l o r	:	Desagradable (a ajos).
Densidad	:	1.265 $\frac{\text{gr}}{\text{cc}}$ T : 25°C
Punto de fusión	:	6.1°C
Punto de ebullición	:	375°C a 760 mm, Hg.
Presión de vapor	:	3.78 x 10 <sup>-5</sup> mm Hg. a 20°C 6.00 x 10 <sup>-4</sup> mm Hg. a 25°C

Solubilidad:

Miscible en todas proporciones con la mayoría de los ácidos, alcoholes de 6 carbonos, ésteres, cetonas, hidrocarburos, aromáticos, cloroformo, tetracloruro de carbono, aceites vegetales y animales.

Xileno es considerado como lo más satisfactorio para el uso en concentrados emulsionables.



Virtualmente insoluble en agua 24 ugr/L. insoluble en aceites de petróleo, aceites parafínica.

Estabilidad:

ph = 5 - 6 el 1% es hidrolizado en 62 días a 25% en H<sub>2</sub>O se hidroliza el 50% en 120 días. Se hidroliza rápidamente en medio alcalino. Se oscurece por exposición a la luz solar y es sensitivo a la ionización a 136°C.

ESPECIFICACION DE MATERIA PRIMA

Etilato de Sodio

(Alcohol cáustico etoxido sódico).

Obtención: añadiendo cuidadosamente pequeñas cantidades de sodio a alcohol absoluto (95%), manteniendo una temperatura de 10°C, calentando cuidadosamente a una temperatura de 37.7°C; añadiendo de nuevo sodio cuidadosamente, y enfriando a 10°C; y añadiendo la misma cantidad de alcohol absoluto que fue empleado originalmente.

Usos Síntesis orgánica.

Cloruro de Tiofosforilo

Fórmula P S Cl<sub>3</sub>.

Propiedades Líquido incoloro, olor penetrante.

Punto de ebullición: 126°C; punto de fusión: 35°C.

Se descompone con el agua. Soluble en sulfuro de carbono y tetracloruro de carbono. No es inflamable. Peligro: muy

tóxico, fuerte, irritante para la piel y los tejidos.

Para- nitrofenol.

Fórmula  $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

Propiedades Cristales prismáticos, amarillento.

Punto de ebullición :  $279^\circ\text{C}$ .

Punto de fusión :  $111.4^\circ\text{C}$

Soluble en agua caliente, alcohol, etc.

IX. 7 DISEÑO DE PLANTA PARA EL PROCESO SELECCIONADO.

IX. 7.1 TANQUE DE ALMACENAMIENTO DEL CLORURO DE TIOFOSFORILO.

Objetivo:

Es la de almacenar el cloruro de tiofosforilo que se va a emplear como reactante en el Reactor de Mezcla.

Característica:

Es de tipo cilindro vertical de material acero tipo 316.

Flujo másico : 86.89 lb/hr.

Densidad : 72.25 lb/ft<sup>3</sup>

Tiempo de residencia : 1 mes = 720 hr.

Volumen = 865.89ft<sup>3</sup>. = 6477 gl.

IX. 7.2 TANQUE DE ALMACENAMIENTO DEL ETILATO DE SODIO AL 20% EN SOLUCION ETILICO.

Objetivo:

Es la de almacenar el Etilato de sodio para luego ser utilizado como reactante en el Reactor.

Característica:

Es de tipo cilindro vertical de acero tipo 316.

Flujo volumétrico	=	611 lb/hr.
Densidad	=	49.46 lb/ft <sup>3</sup>
Tiempo de residencia	=	720 hr.
Volumen	=	8894 ft <sup>3</sup> = 66,539 gl.

-----

### IX. 7. 3 REACTOR DE MEZCLA CONTINUA

#### Función:

En este equipo se lleva a cabo la reacción química del cloruro de tiofosforilo, etilato de sodio, y el para-nitrofenol, como reactantes, y paratión etílico como producto principal.

Las reacciones son consecutivas en serie.

La temperatura de operación en el reactor será de 10°C.

El producto final paratión etílico (O,O-dietil para - nitrofenil tiofosfato) fue obtenido en una producción total de 70% basado en el Cloruro de Tiofosforilo.

#### Características:

Es un reactor tipo: MEZCLA CONTINUA, con chaqueta de enfriamiento, según diseño normalizado para este reactor tenemos:

Diámetro del Recipiente	:	6 ft.
Profundidad	:	6 ft.
Diámetro del Rodete	:	2 ft.
Ancho del Rodete	:	1,5 ft.
Juego espacio libre en el fondo	:	1,2 ft.
Longitud de la paleta	:	2 ft.
Ancho de la paleta	:	1 ft.
Volumen del Reactor	:	170 ft <sup>3</sup>
Area necesaria	:	25,85 ft <sup>2</sup>
Area disponible	:	28,27 ft <sup>2</sup>
Presión	:	1 atm.
Temperatura de operación	:	10°C (55 °F)
Material	:	Acero tipo 316.

### Cálculo de Diseño

Para el diseño de nuestro reactor, se ha seguido la secuencia formalmente establecida para el diseño general de un reactor químico: como son estudio termodinámico, estudio cinético, para finalmente concluir con los cálculos propios del diseño del reactor.

Si las reacciones son:



$$\theta = t \left\{ \begin{array}{ccccccc} -X_I' & -2X_I' & X_I' & 2X_I' & 0 & 0 & 0 \\ - & - & -X_{II}' & - & -X_{II}' & X_{II}' & X_{II}' \end{array} \right.$$

$$N_A = N_{A_0} - X_I'$$

$$N_B = N_{B_0} - 2X_I'$$

$$N_C = X_I' - X_{II}'$$

$$N_D = 2X_I'$$

$$N_E = N_{E_0} - X_{II}'$$

$$N_F = X_{II}'$$

$$N_G = X_{II}'$$

Balance de MASA (General)

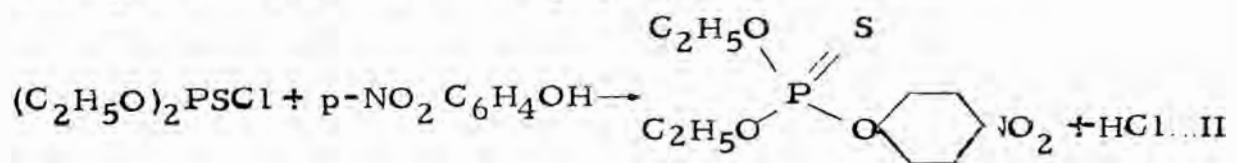
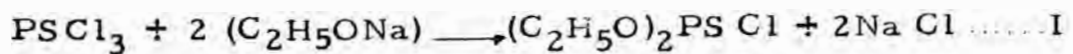
Alimentación que ingresa al Reactor:

Reactantes	
PSCl <sub>3</sub>	86.89 lb/hr.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa	611.00 lb/hr.
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	142.65 lb/hr.
TOTAL	840.54 lb/hr.

Productos a la salida del Reactor:

	Flujo
$\text{P S Cl}_3$	26.10 lb/hr.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	561.19 lb/hr.
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{ P S Cl}$	29.57 lb/hr.
$\text{Cl Na}$	42.38 lb/hr.
$\text{P-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	112.85 lb/hr.
paratión	60.83 lb/hr.
$\text{H Cl.}$	7.57 lb/hr.
<b>TOTAL :</b>	<b>840.54 lb/hr.</b>

Las reacciones llevadas a cabo son:



Balance de Masa:

$$X'_{\text{I}} - 0 = r_1 \frac{V_b}{F} \dots \dots \dots \text{(A)}$$

$$X'_{\text{II}} - 0 = r_2 \frac{V_b}{F} \dots \dots \dots \text{(B)}$$

La velocidad de reacción para la ecuación (I)

$$r_1 = K_1 C_A C_B^2$$

$$r_1 = A e^{-E/RT} (0.49075 - X_I^1) (8.59 - 2 X_I^1)^2 \quad \text{--- (C)}$$

La velocidad de reacción para la ecuación (II)

$$r_2 = K_2 C_C C_F$$

$$r_2 = A e^{-E/RT} (X_I^1 - X_{II}^1) (0.98 - X_{II}^1) \quad \text{--- (D)}$$

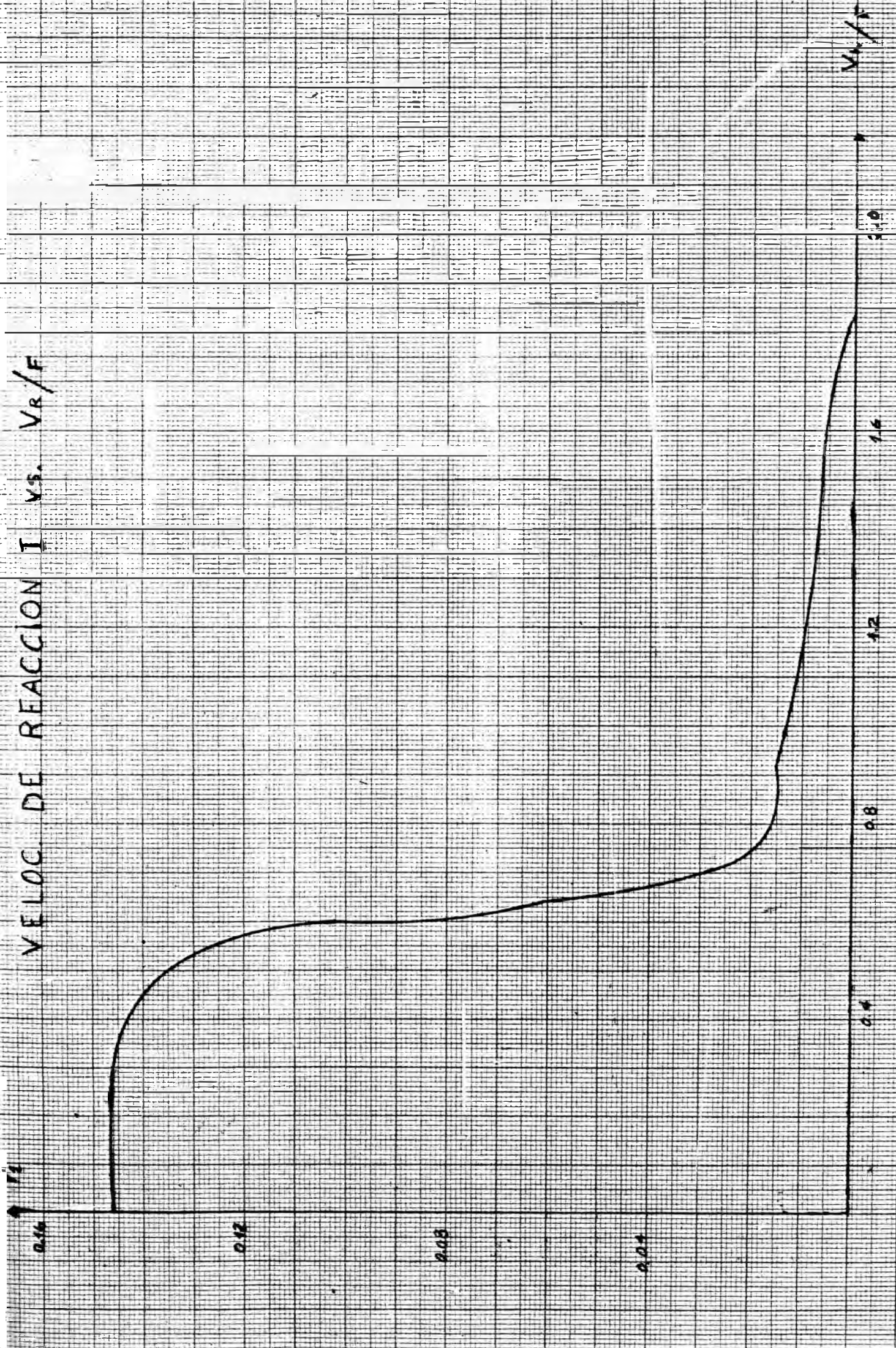
- Las reacciones son elementales porque el coeficiente cinético es igual al coeficiente estequiométrico.
- Las reacciones son consecutivas en serie. La solución de las ecuaciones A, B, C y D están mostradas en el siguiente Cuadro:



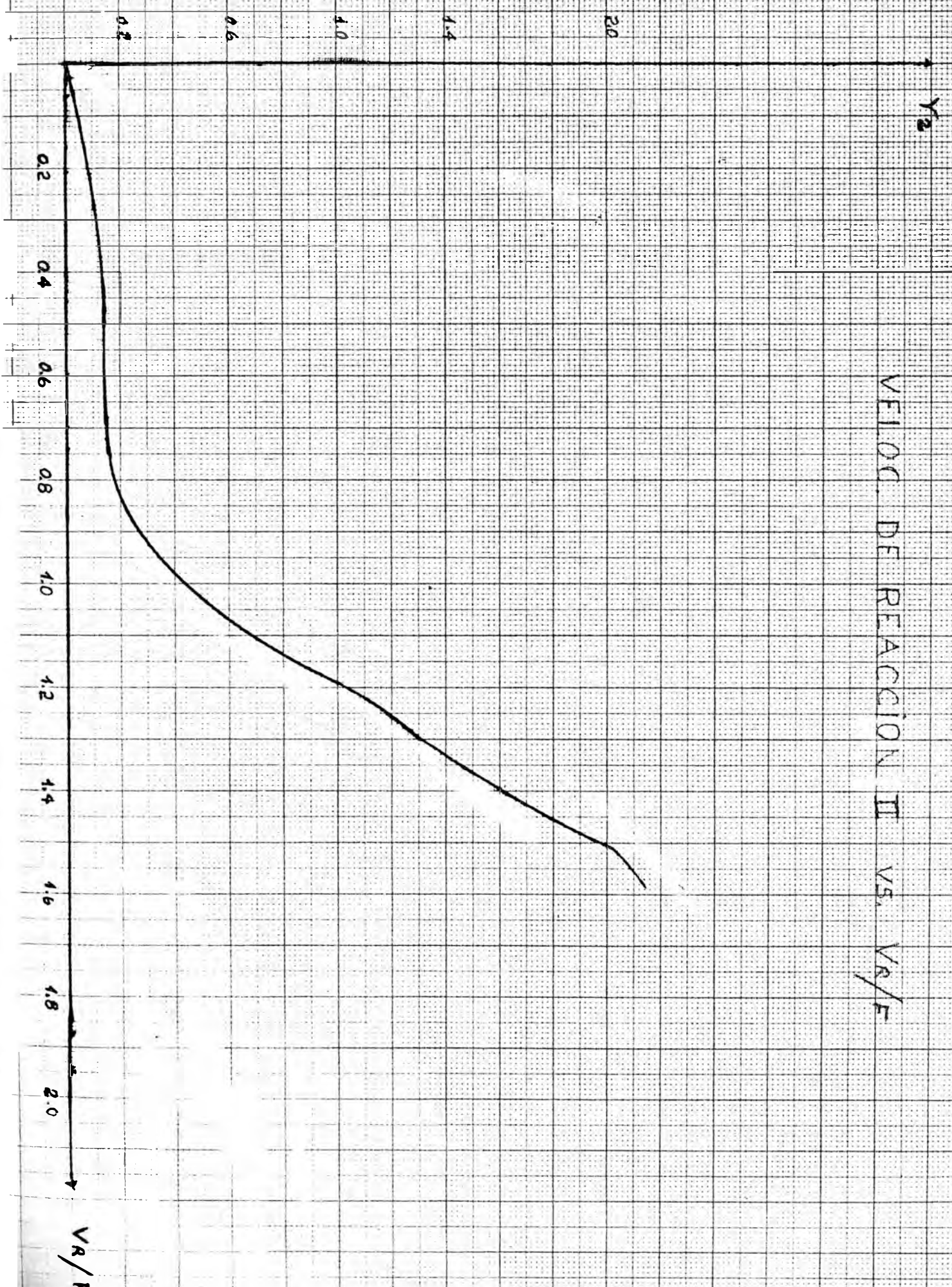
CUADRO IX-1

$\frac{V}{F} \left( \frac{\text{ft}^3\text{-hr}}{\text{mol-lb}} \right)$	$X'_I$	$X'_{II}$	$r_1 \frac{(\text{mol-lb})^2}{\text{hr-ft}^3}$	$r_2 \frac{\text{mol-lb}}{\text{hr-ft}^3}$
0.2785	0	0	0.146	0.100
0.4642	0.041	0.028	0.141	0.124
0.7420	0.106	0.086	0.015	0.150
0.9280	0.117	0.088	0.014	0.300
1.0200	0.183	0.113	0.013	0.310
1.1100	0.195	0.116	0.012	0.948
1.2000	0.210	0.195	0.011	1.200
1.3000	0.250	0.197	0.008	1.250
1.4000	0.300	0.198	0.007	1.600
1.5000	0.352	0.199	0.006	2.000

VELOC DE REACCION I vs.  $V_R/F$



VELOC. DE REACCION II VS.  $V_R/F$



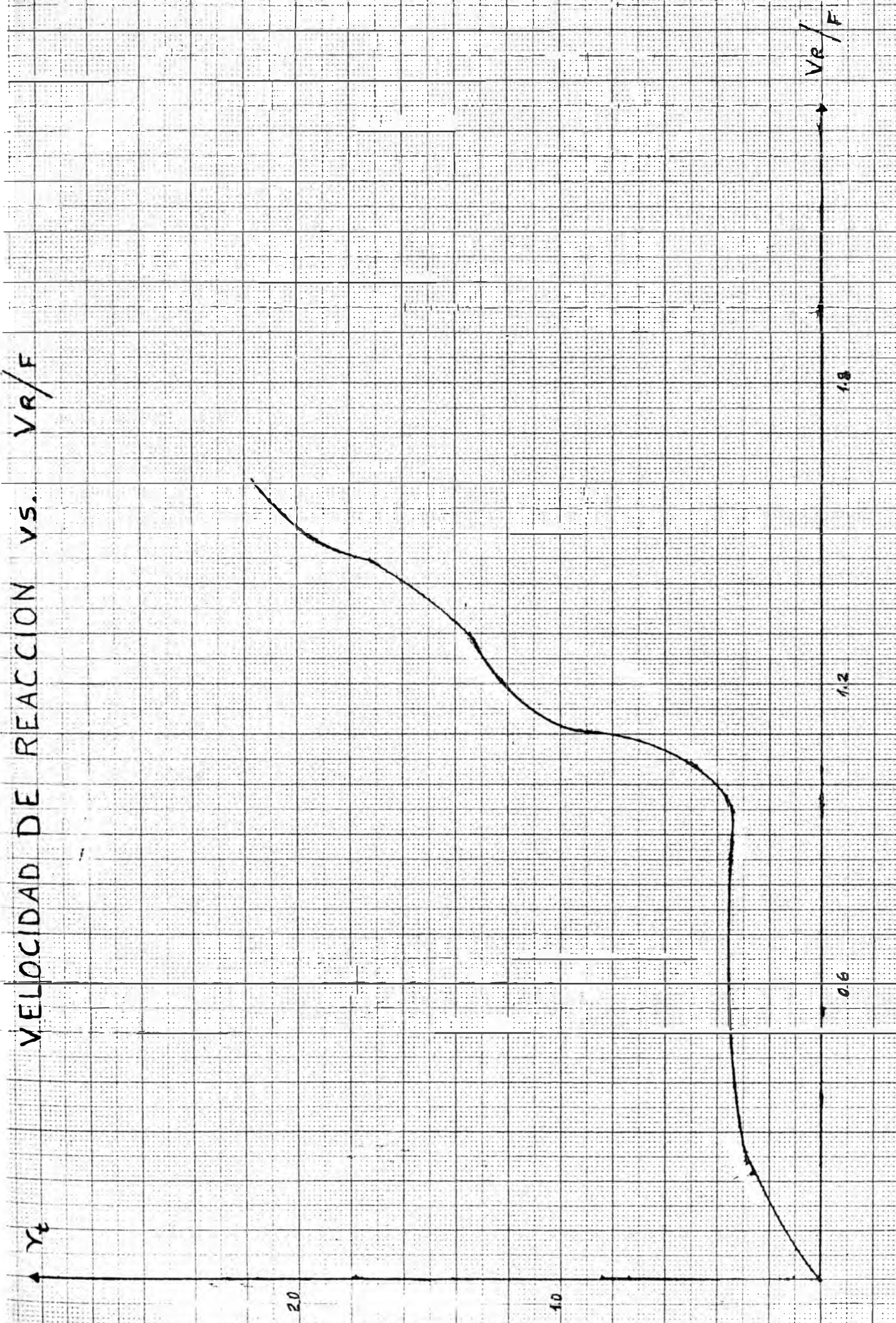
CUADRO IX-2

Volumen del Reactor (ft <sup>3</sup> )	$\frac{V}{F}$ $\left(\frac{\text{ft}^3 \cdot \text{hr}}{\text{mol-lb}}\right)$	Tiempo de residencia (hr)
31.49	0.2785	4
52.49	0.4642	6
83.90	0.7420	8
104.94	0.9280	10
115.35	1.0200	11
125.32	1.1100	12
135.70	1.2000	13
147.01	1.3000	14
158.32	1.4000	15
169.63	1.5000	16

CUADRO IX. 3

$\frac{V}{F} \left( \frac{\text{ft}^3 \cdot \text{hr}}{\text{mol} \cdot \text{lb}} \right)$	Velocidad de reacción $r_1 + r_2$
0.2785	0.2460
0.4642	0.2650
0.7420	0.1656
0.9280	0.3150
1.0200	0.3230
1.1100	0.9616
1.2000	1.2117
1.3000	1.2580
1.4000	1.6075
1.5000	2.0060

VELOCIDAD DE REACCION VS.  $V_R/F$

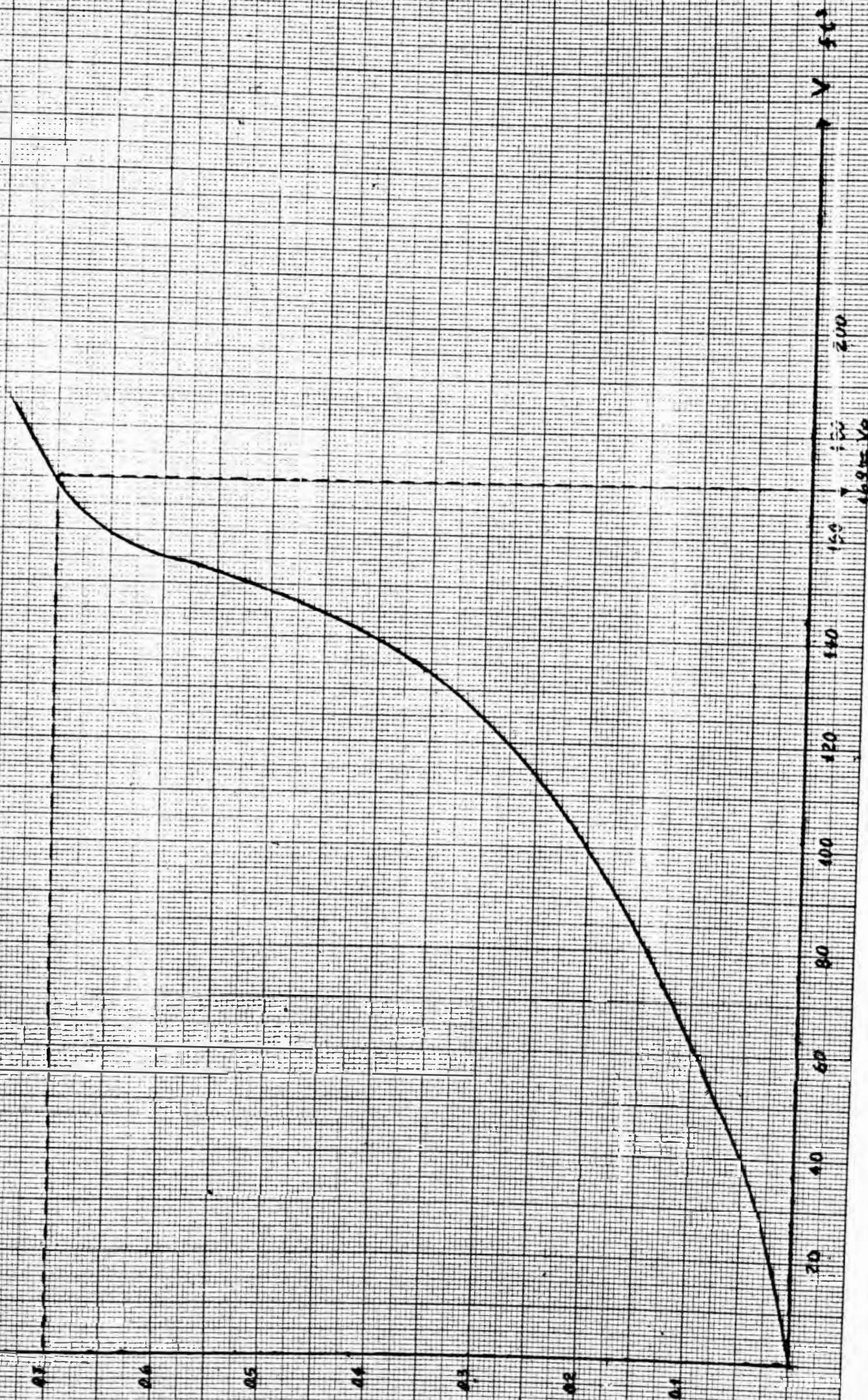


CUADRO IX- 4

Volumen del Reactor (ft <sup>3</sup> )	Conversión del Cloruro de Tiofosforilo en la alimentación ( $X_A$ )
31.44	0.030
32.49	0.082
83.90	0.014
104.94	0.210
115.35	0.250
125.52	0.340
135.70	0.420
147.01	0.540
158.32	0.650
169.63	0.700

# CONVERSION VS. VOLUMEN DEL REACTOR

$X_A$



$V$

20

40

60

80

100

120

140

150

200

250

300

350

400



### Velocidad de reacción

La velocidad de reacción depende de la oportunidad de encuentros entre las especies reaccionantes. La temperatura de operación, es el parámetro de mayor influencia sobre la cinética del sistema,

A medida que la reacción avanza, el cloruro de tiofosforilo se convierte en dietilato de tiofosforilo para dar finalmente lugar al paratión.

El orden de añadir los reactantes es significativo si la cantidad de paranitrofenol es disminuída la reacción no puede ser completa.

Si excesivas cantidades de alquilato de sodio es incrementada sobre una proporción elegida, excesivas cantidades de trialquil tiofosfato serán formadas afectando el rendimiento del producto final.

Si menos cantidades que las indicadas son usadas, el rendimiento del producto final, será disminuído; cuando todo el dietilato de tiofosforilo, no haya reaccionado para formar el paratión (O-O dietil paranitrofenil tiofosfato).

### CONCLUSION

Según los gráficos, llegamos a la conclusión de que:

-La velocidad de la reacción I disminuye con respecto a

la relación  $\frac{V_R}{F}$ , siendo su máximo valor  $0,146 \frac{(\text{mol-lb})^2}{\text{ft}^3}$  y su mínimo valor de  $0,006 \frac{(\text{mol-lb})^2}{\text{ft}^3}$ , transcurrido 16 horas.

-La velocidad de la reacción II, aumenta con respecto a  $\frac{V_R}{F}$  y al tiempo, siendo su máximo valor de  $2,00 \frac{\text{mol-lb}}{\text{hr-ft}^3}$

### Balance de Masa con respecto al Reactante A.

#### Cloruro de Tiofosforilo

Entrada-Salida-Razón de conversión = Acumulación

$$QC_{A_0} - QC_A - r_1 V = 0 \quad \dots \quad (1)$$

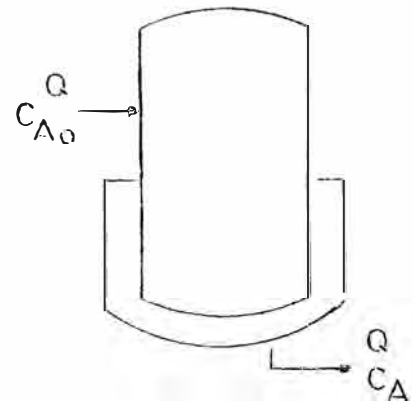
Si el tiempo de residencia es igual a:

$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{\text{Volumen del Reactor}}{\text{Flujo Volumétrico}}$$

Dividiendo entre Q la ecuación (1)

$$\theta = \frac{C_{A_0} - C_A}{r_1}$$

$$\theta = \frac{C_{A_0} - C_A}{K_1 C_A C_B^2}$$



En el gráfico mostrado, posteriormente, se observa que la Concentración de A disminuye con el tiempo. En el transcurso de 16 hrs. (tiempo óptimo) la concentración final de A será de  $3,23 \frac{\text{mol-lb}}{\text{ft}^3}$

Balace de Masa con respecto a C (Dietilato de Tiofosforilo)

Entrada-Salida-Razón de conversión = Acumulación

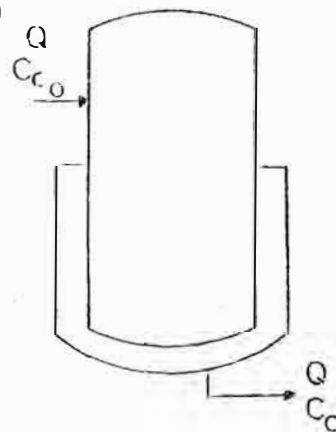
$$Q C_{c_0} - Q C_c - (r_c V) = 0 \quad \text{--- (1)}$$

$$\text{Si } r_c = K_1 C_A C_B^2 - K_2 C_c C_E \quad \text{--- (2)}$$

$$\text{Si tiempo de residencia} = \frac{V}{Q}$$

Reemplazando y dividiendo entre  $Q$  la ecuación (1) obtenemos:

$$\theta = \frac{C_c}{K_1 C_A C_B^2 - K_2 C_c C_E}$$



En la primera reacción, el etilato de sodio con el para-nitrofenol reaccionan para formar el dietilato de tiofosforilo; pero en la segunda reacción la concentración del dietilato de tiofosforilo disminuye, para formar el producto principal como es el para-tión.

La máxima concentración es:  $6.59 \text{ mol-lb/ft}^3$ ; y transcurrida las 16 horas de agitación continua la concentración final del dietilato de tiofosforilo será  $3.30 \frac{\text{mol-lb}}{\text{ft}^3}$

La variación de la concentración con respecto al tiempo es mostrada en el cuadro siguiente:

CUADRO IX-5

Tiempo de residencia (hr)	Concentraciones (mol-lb/ft <sup>3</sup> )		
$\theta$	Cloruro de Tiofosforilo $C_A$	Dietilato de Tiofosforilo $C_C$	Paratión $C_F$
0	10.77	0	0
4	10.20	0.90	0.63
6	9.45	2.57	1.88
8	7.40	4.29	2.70
10	6.75	5.49	3.50
11	6.48	6.59	3.80
12	6.14	4.38	4.00
13	5.27	4.35	4.20
14	4.33	4.32	4.30
16	3.23	3.30	4.38

CONCENTRACION  $P_2O_5$  VS TIEMPO

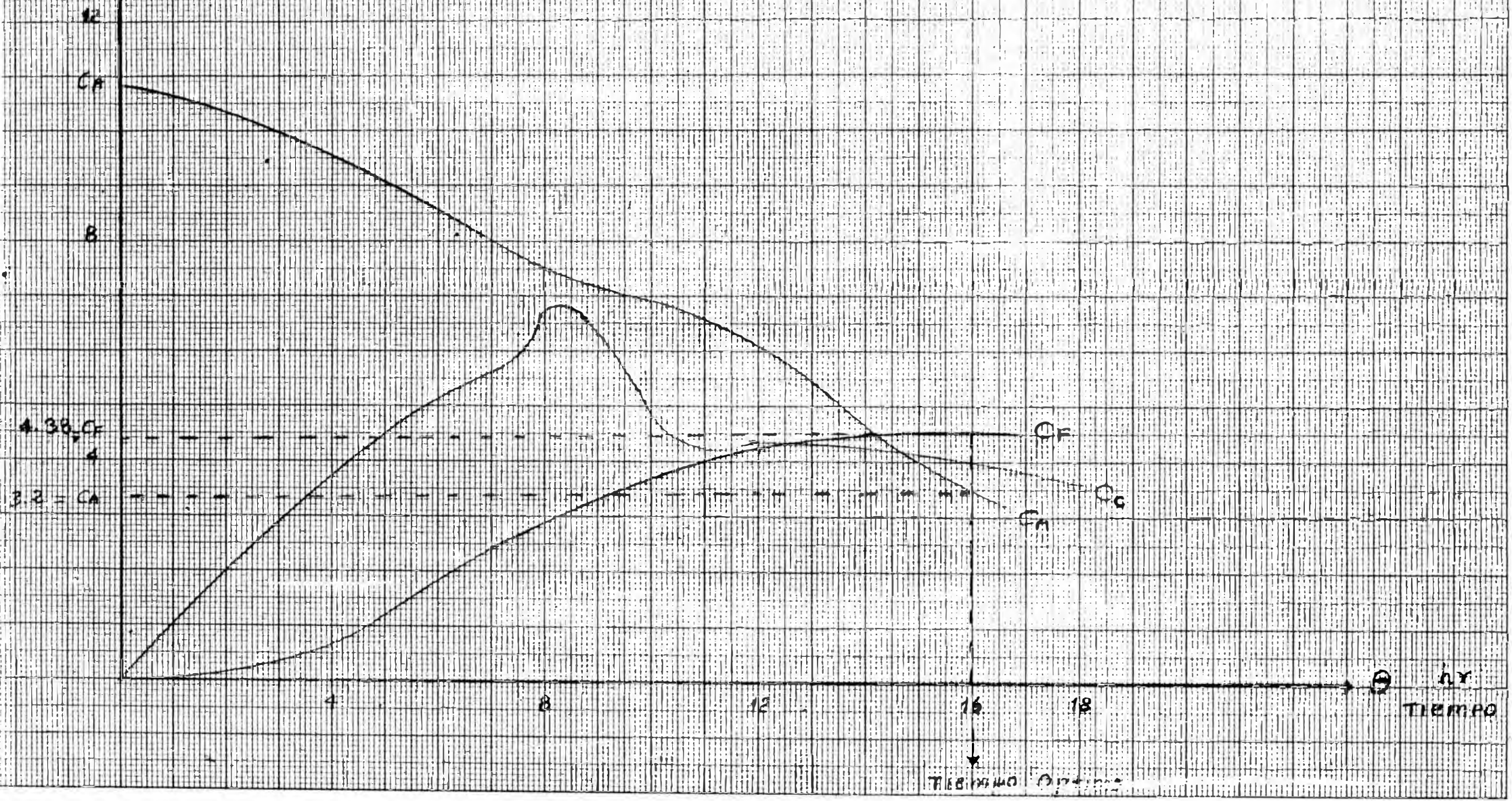
$C_A$

CONCENTRACION O-O DIETIL PARANITROFENOL TIOPASFATO

$C_B$

CONCENTRACION DE DIETILATO DE CLORURO DE TIOPOSFORIL

$C_C$



### Análisis Termodinámico

A continuación realizaremos un estudio termodinámico de las reacciones químicas; según el principio de "LE CHATELIER" las presiones altas desfavorecen la tendencia a la formación de productos. Por lo tanto, la presión de operación deberá ser lo más baja posible; en este caso es  $P = 1 \text{ atm}$ . La temperatura será un factor de suma importancia en las dos reacciones.

Será necesario calcular:

- 1) Calor de reacción a  $25^\circ\text{C}$ .
- 2) Calor sensible de los reactantes.
- 3) Calor sensible de los productos.

$$\begin{array}{rcc} \text{Calor sensible a} & + & \text{Calor de reac} \\ \text{los reactantes} & & \text{ción a } 25^\circ\text{C} \\ (2) & & (1) \end{array} = \Delta H_T + \begin{array}{l} \text{Calor sensi} \\ \text{ble de los} \\ \text{productos.} \\ (3) \end{array}$$

#### Cálculo de (1) y (2)

Para la reacción (I)

$$\begin{aligned} (3.30 \times 0.55 + 15.38 \times 0.82) - (3.23 \times 0.20 + 15.38 \times 0.54) &= \\ = 5.479 \frac{\text{BTU}}{\text{lbmol}^\circ\text{F}} \end{aligned}$$

Para la reacción (II)

$$(4.385 \times 0.42 + 4.385 \times 0.58) - (3.30 \times 0.20 + 17.12 \times 0.35) =$$

$$= 2.077 \frac{\text{BTU}}{\text{lb-mol}^\circ\text{F}}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor sensible de los reactantes} - \text{Calor sensible de los productos} &= (5.479 - 2.077)(77-55) \\ &= 74.839 \frac{\text{BTU}}{\text{lb-mol}} \end{aligned}$$

Cálculo de (3)

Para la reacción I

$$\Delta H_o = -9,142 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol-gr}} = -16,455.84 \frac{\text{BTU}}{\text{lb-mol}}$$

Para la reacción II

$$\Delta H_o = 5,985 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol-gr}} = 10,773 \frac{\text{BTU}}{\text{lb-mol}}$$

$$\Delta H_T = -5611 \frac{\text{BTU}}{\text{lb-mol}}$$

La reacción es exotérmica.

El calor de reacción es el calor absorbido por el sistema en el proceso total.

$$\text{El calor total será} = 78,541.32 \frac{\text{BTU}}{\text{hr}}$$

### Determinación del Area del Reactor

$$Q_T = U A_R \text{ LMTD}$$

$$\text{Si } U = 46 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

$$\text{LMTD} = 66^\circ\text{F}$$

Reemplazando obtenemos

$$A_R = \frac{78,541.32 \text{ BTU/hr}}{46 \frac{\text{BTU}}{\text{hrft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}} \times 66^\circ\text{F}}$$

$$A_R = 25.87 \text{ ft}^2$$

### Cálculo del Coeficiente de Transferencia de Calor

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_k} + \frac{Lk}{KA_m} + \frac{1}{h_i} + \frac{A_k}{A_i} r_s$$

- Donde
- $U$  = Coeficiente total basado en la superficie.
  - $h_k$  = Coeficiente de película.
  - $h_i$  = Coeficiente de película al lado de la chaqueta.
  - $r_s$  = Resistencia debido a la incrustación.
  - $k$  = conductividad térmica de la pared.
  - $L$  = espesor de la pared del metal
  - $A_k$  = área de transferencia térmica.
  - $A_i$  = área de transferencia en el lado de la chaqueta.
  - $A_m$  = área media logarítmica de  $A_k$  y  $A_i$



A 10°C

$$d_t = 0.87 \text{ pulg.}$$

$$\frac{C_u}{k} = 1.7$$

$$f = 60 \text{ lb/ft}^3$$

$$K = 0.42 \text{ BTU/ft}^\circ\text{F hr.}$$

$$\mu = 0.69 \text{ lb/hr ft}$$

Cálculo del coeficiente de película

$$\frac{h_k d}{K} \left( \frac{\mu s}{\mu} \right)^{0.14} = 0.87 \left( \frac{P^2 N f^p}{\mu} \right) \left( \frac{C_u}{K} \right)^{1/3}$$

$$h_k = 62$$

Cálculo del coeficiente de película al lado de la chaqueta.

$$h_i \frac{d_t}{K} = 0.023 \left( \frac{d_t G}{\mu} \right)^{0.8} \left( \frac{C_u}{K} \right)^{0.4} \left( 1 + 3.5 \frac{d_t}{d_c} \right)$$

$$\frac{C_u}{K} = 5.1$$

$$f = 62.8$$

$$K = 0.387 \text{ BTU/hrft}^\circ\text{F}$$

$$u = 2.01 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}}$$

$$h_i = 300$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{82} + \frac{0.065}{12 \times 26} + \frac{1}{0.935} + \frac{1}{300 \times 0.87}$$

$$U = 46 \frac{\text{BTU}}{\text{hrft}^2 \text{ }^\circ\text{F}} \quad \text{Coeficiente global de transferencia de calor.}$$

## CUADRO IX.6

## Influencia de la Temperatura

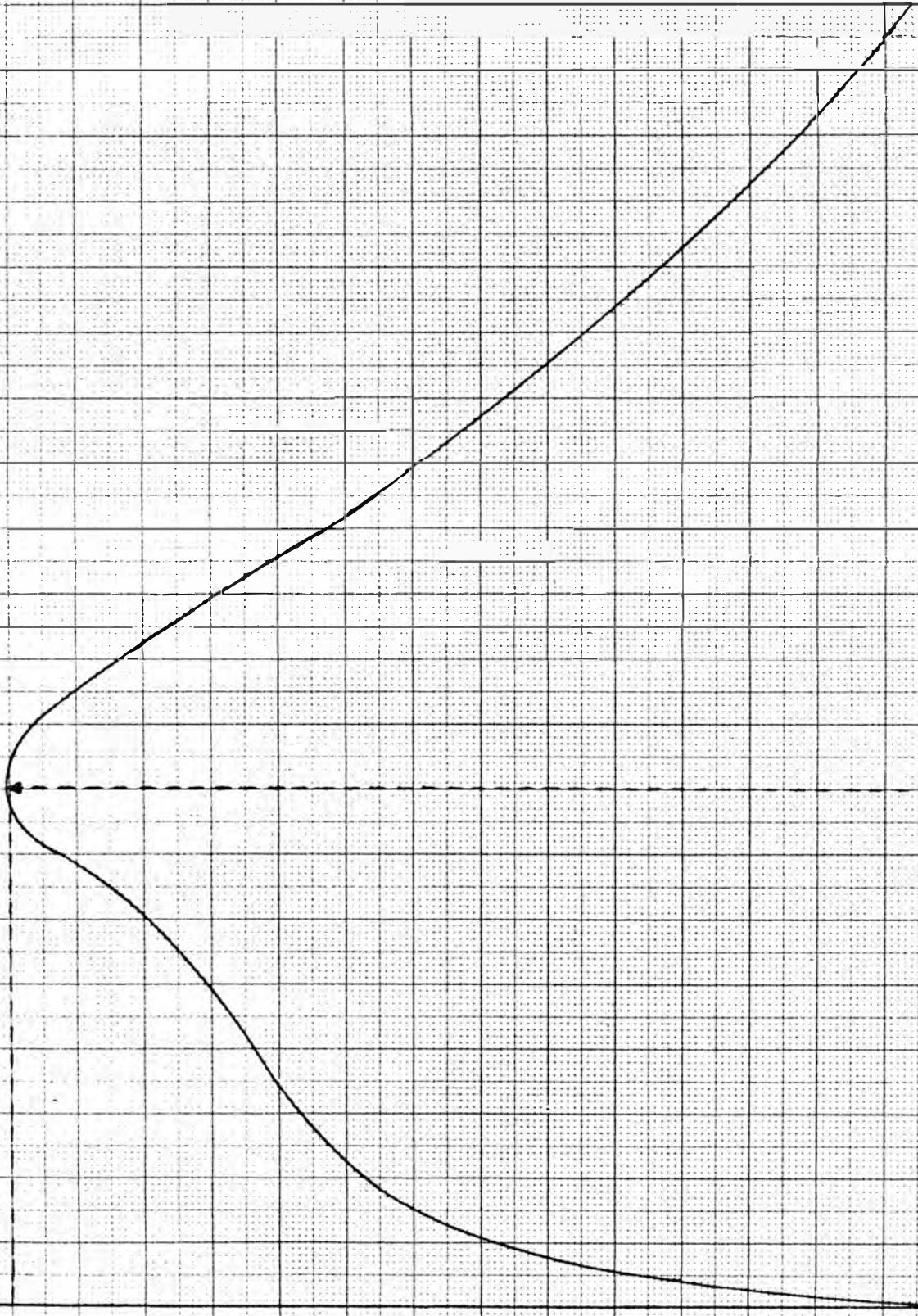
Conversión del cloruro de tiofosforilo en la alimentación $X_A$	Temperatura (°R)
0.20	493.8
0.43	495.6
0.52	501.0
0.70	510.0
0.46	519.0
0.23	528.0
0.025	537.0

# CONVERSION DEL $\text{PSCl}_3$ VS. TEMPERATURA

$X_A$

0.7  
0.6  
0.5  
0.4  
0.3  
0.2  
0.1

5 10 15 20 25



## INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La máxima conversión alcanzada es 0.70 con respecto al cloruro de tiosfosforilo. Siendo la temperatura óptima de  $10^{\circ}\text{C} = 510^{\circ}\text{R}$ .

A menor temperatura la conversión es baja, y la reacción procede lentamente.

A mayor temperatura la conversión decrece, y se promueve la formación de trialquil tiosfosfato; el rendimiento del producto final disminuye porque del cloruro de tiosfosforil ha reaccionado muy poco.

Se ha analizado la conversión a diferentes temperatura para finalmente obtener los valores óptimos.

Según el análisis termodinámico, la reacción es exotérmica, por lo tanto el calor de la mezcla incrementará la temperatura en la corriente de alimentación al reactor, por lo que se necesitará una Unidad de refrigeración para mantener la temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$ . Se usará Freon 12 como refrigerante.

### Diseño del Reactor

-La conversión máxima es 0.70 para un volumen del reactor de  $169.73 \text{ ft}^3$  (volumen óptimo).

-El tiempo de residencia es 16 hr. cuando la concentración del paratión es:  $4.385 \frac{\text{mol-lb}}{\text{ft}^3}$

-El cálculo del área de transferencia (área necesaria) en base al Balance de Energía es =  $25.87 \text{ ft}^2$ .

El cálculo del área de transferencia (área disponible) en base a diseño de agitación considerándose como parámetro longitud y diámetro es  $28.27 \text{ ft}^2$ .

Si el área necesaria es menor que el área disponible, se utilizará un solo reactor. Si esto no ocurre, entonces se usarán tanques en serie.

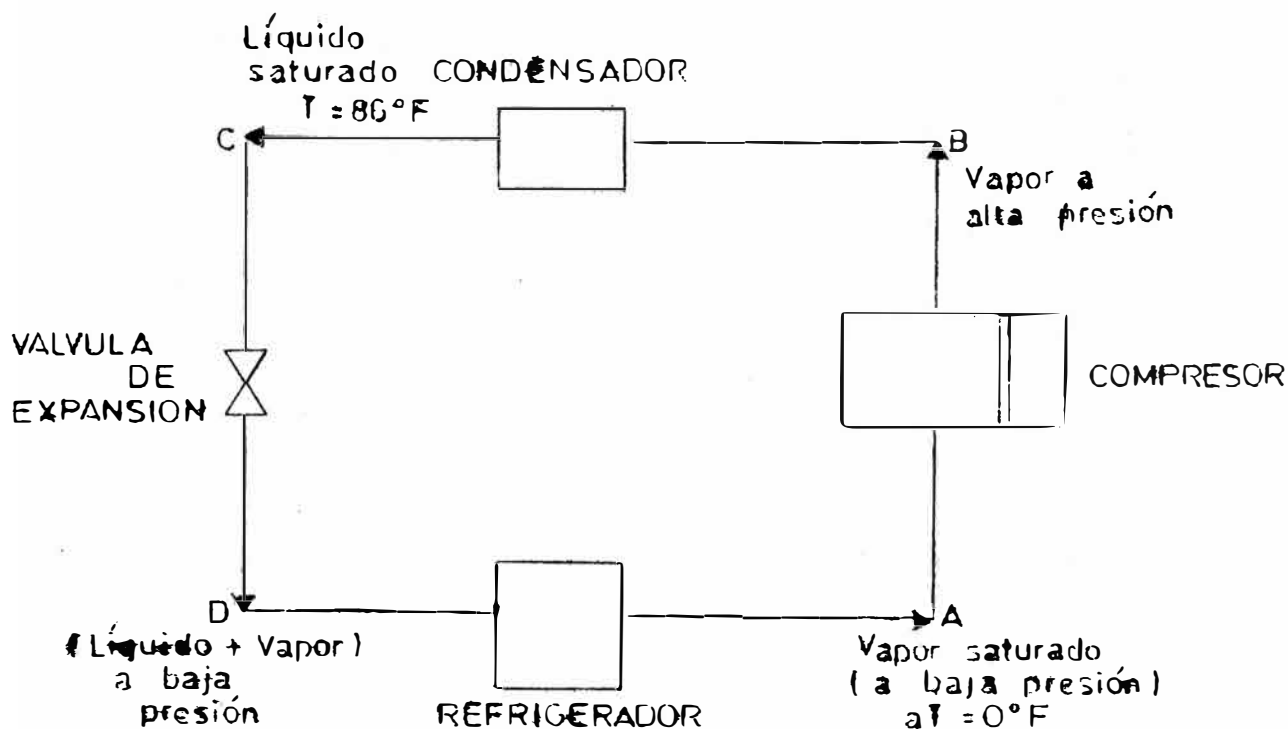
En este caso se usará un solo Reactor de Tanque de Mezcla continua con chaqueta de enfriamiento.

## DISEÑO DE LA UNIDAD DE REFRIGERACION

### Función:

Esta unidad tiene por finalidad mantener la temperatura a  $10^\circ\text{C}$ , acondicionando de esta forma a la mezcla reactante.

Se ha elegido como refrigerante al Freón 12. Siendo el esquema el siguiente:



En este caso se considera compresión isoentrópica y expansión isoentálpica.

Los datos de Entalpía-Presión a determinada temperatura se obtienen de las tablas del Freón 12.

### CALCULOS DE DISEÑO

Fluido a refrigerar = Mezcla de reactantes,

#### Refrigerador

$$Q_R = 78,541.32 \frac{\text{BTU}}{\text{hr.}}$$

Cálculo del flujo refrigerante

$$F_R = \frac{Q_R}{H_A - H_D} \quad \begin{array}{l} H_A = 78 \text{ BTU/lb} \\ H_D = 24.9 \text{ BTU/lb.} \end{array}$$

$$F_R = \frac{78,541.32 \text{ BTU/hr}}{78 - 24.9}$$

$$F_R = 1479.12 \frac{\text{lb}}{\text{hr}}$$

Condensador

$$Q_C = F_R (H_B - H_C)$$

$$Q_C = 1479.12 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \left( 88 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} - 28 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} \right)$$

$$Q_C = 88,747.2 \frac{\text{BTU}}{\text{hr}}$$

Compresor

La potencia para mover el compresor será:

$$W = F_R (H_B - H_A)$$

$$W = 1479.12 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \left( 88 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} - 78 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} \right)$$

$$W = 246.52 \frac{\text{BTU}}{\text{min}}$$

$$W = 5.9 \text{ HP.}$$

Coeficiente de performance (vapor-presión) en la válvula de expansión.

$$\text{C.O.P} = \frac{H_A - H_D}{H_B - H_A} = \frac{78 - 28}{88 - 78} = 5$$

### Capacidad de Refrigeración

$$\begin{aligned} 1 \text{ Ton. de Refrigeración} &= 12,000 \text{ BTU/hr.} \\ X &= 78,541.32 \text{ BTU/hr.} \\ \text{C.R.} &= 6.5 \text{ TON.} \end{aligned}$$

-----

## IX. 7.4 DETERMINACION DEL AREA DEL CALENTADOR

### Función

Al salir del Reactor la temperatura de los productos será 10°C, por lo tanto será necesario utilizar un Calentador para elevar la temperatura a 19°C que viene a ser la temperatura de alimentación en la entrada de la columna de destilación.

$$\text{Siendo : } Q = m C_p \Delta T$$

$$Q = 840.54 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times 0.68 (55^\circ\text{F} - 66.2^\circ\text{F})$$

$$Q = 6401.55 \text{ BTU/hr.}$$

$$Q = UA \text{ MLTD.}$$

$$\text{MLTD} = 60.6^\circ\text{F}$$

$$\therefore A = \frac{Q}{U \cdot \text{MLTD}}$$

$$U = \frac{15 \text{ BTU}}{\text{hrft}^2 \cdot ^\circ\text{F}}$$

$$A = 7.05 \text{ ft}^2$$



IX.7.5 COLUMNA DE DESTILACION PARA RECUPERAR ETANOL

Función

Destilar el alcohol etílico (95%) de una mezcla líquida, para ser empleado nuevamente en el Proceso.

Características

Coraza :	D (diámetro) = 4 ft
Platos :	Tipo : perforados
	N° platos : 37
	$d_h$ (diámetro del hueco) = 0,1875 "
	distancia entre centros = 0,5 "
	espaciamiento entre plato = 6 "
	espesor del plato = 0,078 "
	% área hueca : 13%
	eficiencia : 0,60
Temperatura (parte superior)	: 78,28°C
Temperatura (parte inferior)	: 98,06°C
Presión :	1 atm. (14,7 P SI)
Material :	acero tipo 316

Cálculos de diseño

La corriente que viene del Reactor de mezcla va a ser alimentada a la columna.

Alimentación	16.77 mol/hr.	$Z_F = 0.537$
Destilado	10.13 mol/hr.	$X_D = 0.886$
Residuo	6.64 mol/hr.	$X_W = 0.01$

Balance de Masa:

$$F = W + D$$

$$F X_F = W X_W + D X_D$$

$$F X_F = 16.77 \times 0.537$$

$$F X_F = 9.05 \text{ mol/hr.}$$

$$X_W = \frac{F X_F - D X_D}{W}$$

Reemplazando:

$$X_W = 0.01$$

Se considerará que la recuperación del alcohol etílico es casi completa.

#### UBICACION DE LA LINEA $q$ : PARA LA ALIMENTACION

Como la alimentación ingresa a la columna como un líquido por debajo de su punto de ebullición a una temperatura de  $19^\circ\text{C}$ .

$$q = \frac{H_G - H_F}{H_G - H_L}$$

\*La pendiente para un líquido subenfriado será positiva  $q > 1$ .

La cantidad  $q$  es el calor necesario para convertir 1 mol de alimentación desde su condición  $H_F$  hasta la de vapor saturado dividido por el calor latente molar  $H_G - H_L$ .

Para fines prácticos:

$$H_G - H_L = (\lambda \bar{M}) \text{ medio.}$$

También se puede utilizar:

$$H_G = Y \left[ C_{LA} M_A (T_G - T_0) + M_A \lambda_A \right] + 1 - Y \left[ C_{LB} M_B (T_G - T_0) + \lambda_B M_B \right]$$

$$H_L = C_L (T_L - T_0) \bar{M} \text{ medio} + H_S$$

$$H_F = C_L (T_F - T_0) \bar{M} \text{ medio} + H_S$$

Datos:

$$T_F = 19^\circ\text{C}$$

$$T_0 = 25^\circ\text{C}$$

$$C_p \text{ etanol} = 0.68 \text{ cal/gr } ^\circ\text{C.}$$

$$C_p \text{ agua} = 1.0 \text{ cal/gr } ^\circ\text{C.}$$

$$\lambda \text{ etanol} = 205 \text{ cal/gr.}$$

$$\lambda \text{ agua} = 442 \text{ cal/gr.}$$

Reemplazando se obtiene:

$$H_G = 94.30 \text{ cal/mol - gr.}$$

$$H_L = 79.38 \text{ cal/mol - gr.}$$

$$H_F < H_L$$

$$H_F = -130.52 \text{ cal/mol-gr.}$$

$$q = \frac{9430 - (-130.52)}{9430 - 7938}$$

$$\theta = 81^\circ$$

$$\begin{array}{l} \text{Se tiene} \\ \text{En el Equilibrio} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} X^* = 0.555 \\ Y^* = 0.685 \end{array} \right.$$

### Relación de Reflujo Externo

$$Y_{\min} = \frac{X_D}{R_{\min} + 1}$$

Según Método M<sup>r</sup> CABE THIELE.

$$Y_{\min} = 0.35$$

$$R_{\min} = 1.531$$

### Reflujo Mínimo

Es la relación máxima que requerirá un número infinito de bandejas para la separación deseada y corresponde a las mínimas cargas calóricas del recalentador y de enfriamiento del condensador para efectuar la separación.

### Línea de Operación - Zona de Rectificación

$$R_{\text{operable}} = 2 R_{\min.}$$

$$R_{\text{op}} = 2 \times 1.53$$

$$R_{\text{op}} = 3.06$$

$$Y_{\text{op}} = \frac{X_D}{R_{\text{op}} + 1}$$

$$Y_{\text{op}} = \frac{0.886}{3.06 + 1}$$

$$Y_{\text{op}} = 0.2182$$

Correspondiente al intercepto de la línea de operación de la zona de rectificación.

Siendo la pendiente:

$$\frac{L}{G} = \frac{R}{R + 1} = \frac{3.06}{3.06 + 1} = 0.7536$$

Línea de Operación - Zona de despojamiento

Intercepto = (0.550, 0.625 )

$$(X_w = 0.01 , Y_w = 0.01)$$

Línea de Operación :  $Y = 0.2182 + 0.7536X$ .

$$\frac{\bar{L}}{\bar{G}} = \frac{0.625}{0.550} = 1.136$$

Flujos Internos

De la definición de la Relación de Reflujo externo:

$$L = D \times R$$

$$L = 426.5 \times 3.06$$

$$L = 1305 \text{ lb/hr.}$$

$$G = D(R + 1)$$

$$G = 426.5 (3.06 + 1)$$

$$G = 1731 \text{ lb/hr.}$$

De la línea de operación de la zona de agotamiento:

$$\bar{G} = \frac{\bar{L}}{1.136}$$

$$\bar{L} = L + qF$$

$$\bar{L} = 1305 + 1.185 \times 840.54$$

$$\bar{L} = 2301 \text{ lb/hr.}$$

$$\bar{G} = 2025 \text{ lb/hr.}$$

## EFICIENCIA TOTAL

### Eficiencia Murphree

Es aquella determinada para un solo plato, se define en términos de composición de vapor o de líquido.

Cuando se define en términos de la composición del vapor, la eficiencia de Murphree es el cambio de composición del vapor total que pasa a través de un plato dividido entre el cambio que hubiera ocurrido.

$$E_{M_v} = \frac{Y_n - Y_{n+1}}{Y_{n^*} - Y_{n+1}}$$

Plato n :

n + 1 = se refiere al plato inmediato inferior.

$Y_{n^*}$  = es la concentración del componente ligero en el vapor que estaría en equilibrio con el líquido que sale de la etapa n.

### Rendimiento:

$$E_o = \frac{\text{número de platos Ideales}}{\text{número de platos Reales}}$$

Cálculo del Rendimiento del Plato:

Para calcular el Rendimiento se hará uso de la correlación (Brown) que incluye como variable a la volatilidad de los componentes a separar y se puede aplicar a gran variedad de materias y también a la columna de platos perforados utilizados industrialmente para el fraccionamiento del alcohol etílico.

$$T_m = \frac{98.06 + 78.28}{2}$$

$$T_m = 88^\circ\text{C}$$

$$u_m = 2.2536$$

$$\alpha_m = 0.3 \times 0.9992 + 0.38 \times 8 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = 0.3 \text{ Cp.}$$

$$\alpha_m u_m = 2.2536 \times 0.3 = 0.68 \text{ Cp.}$$

Del gráfico se obtiene:

$$\text{Rendimiento o eficiencia} = 0.60$$

Cálculo del N° de Platos Reales:

$$\text{N° platos Reales} = \frac{22}{0.60} = 37$$

$$\text{N° platos Reales} = 37$$

## Determinación del Diámetro de la Columna de Etanol

### Columna de Etanol

Balance General

$$F = W + D$$

Balance en la zona de Tope

$$G = L + D$$

$$G = D(R + 1)$$

$$G = 426.5 (3.06 + 1)$$

$$G = 1731 \text{ lb/hr.}$$

$$L = R \times D$$

$$L = 3.06 \times 426.5$$

$$L = 1305 \text{ lb/hr.}$$

Determinación de la Densidad de Vapor de alcohol:

$$M = \frac{PM}{RT}$$

donde:

$$M = \text{peso molecular del etanol} = 46$$

$$P = \text{presión} = 1 \text{ atm.} = 14.7 \text{ lb/pulg}^2$$

$$T = \text{Temperatura de ebullición del etanol} = \\ = 78^\circ\text{C} = 351^\circ\text{K}$$

$$R = \text{cte. universal de gases.}$$



$$\rho_G = \frac{1 \times 46}{1.314 \times 351.38}$$

$$\rho_G = 0.099736 \text{ lb/ft}^3$$

### Densidad de Líquidos:

$$\frac{\rho_{C_2H_5OH}}{\rho_{H_2O}} \text{ a } 20^\circ\text{C} = 0.8048$$

$$\rho_{C_2H_5OH} = 0.8048 \times \rho_{H_2O} \text{ } 20^\circ\text{C}$$

$$\text{Peso específico} = 0.01136 \times 58^\circ\text{C} = 0.06588 \frac{\text{gr}}{\text{cc}}$$

$$\rho_L = 0.8048 - 0.06588$$

$$\rho_L = 0.73892 \text{ gr/cc.}$$

$$\rho_L = 49.60 \text{ lb/ft}^3$$

### Determinación del Diámetro:

Empleando la ecuación de Souders-Brown para determinar la velocidad límite en ft/seg. basado en la sección transversal,

$$u_S = C_S \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{G}}$$

$u_S$  = velocidad límite en ft/seg. basado en la sección transversal.

$\rho_L$  = densidad del líquido.

$\rho_G$  = densidad del vapor

$C_S$  = constante adimensional de detalles de plato y tensión superficial.

reemplazando:

$$u_s = 1.1 \sqrt{\frac{49.60 - 0.099736}{0.099736}}$$

$$u_s = 24.80 \text{ ft/seg.}$$

### Cálculo del Area Activa:

$$A_{act} = \frac{V}{C_S} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}}$$

$$A_{act} = \frac{V}{u_s}$$

$$V = \frac{1731 \times 46}{0.099 \text{ lb/ft}^3 \times 3600}$$

$$V = 223.28 \text{ ft}^3/\text{seg.}$$

$$A_{act} = \frac{223.28 \text{ ft}^3/\text{seg.}}{24.80 \text{ ft/seg.}}$$

$$A_{act} = 9.003 \text{ ft}^2$$

### Area Activa. -

Viene a ser el área de la sección transversal de la columna, es decir la total menos el área del rebosadero.

Cálculo del Area de la Bajante.

$$L = \frac{1305 \times 46}{49.60 \times 3600}$$

$$A_L = \frac{0.3361}{0.4 \text{ ft/seg.}}$$

$$A_L = 0.8402 \text{ ft}^2$$

Cálculo del Area Total:

$$A_T = 9 + 0.9402$$

$$A_T = \frac{\pi D^2}{4}$$

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

$$D = 3.50 \text{ ft.}$$

Redondeando el diámetro de la columna será de 4 ft.

Altura de la Columna:

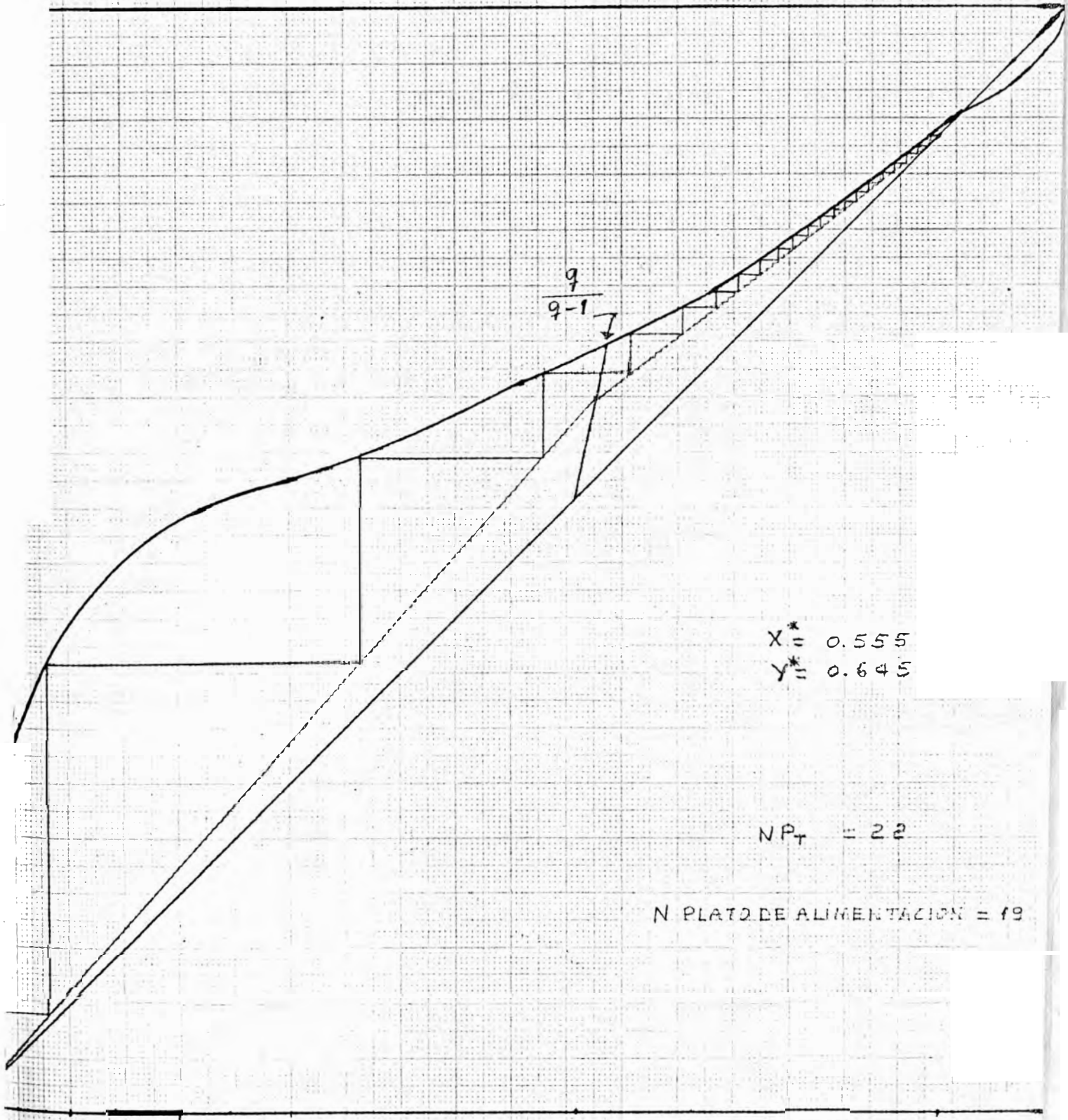
$$\text{Altura de los Platos} = 37 \times 6'' \times 2.54 \text{ cm} = 5.64 \text{ m.}$$

$$\text{Distancia del piso al último plato} = \underline{1.00 \text{ m.}}$$

$$\text{Altura Total} = 6.64 \text{ m.}$$

$$\text{Altura Total} = 21.78 \text{ ft.}$$

# CURVA DE EQUILIBRIO DE ETANOL



$X^* = 0.555$   
 $Y^* = 0.645$

$N_{PT} = 22$

$N_{PLATOS DE ALIMENTACION} = 19$

0.1    0.2    0.3    0.4    0.5    0.6    0.7    0.8    0.9  
 $X_B = 0.01$      $X_F = 0.537$      $X_D = 0.885$

### IX. 7. 6 CONDENSADOR - COLUMNA DE ETANOL

#### Función:

Proporcionar reflujo externo necesario para el funcionamiento de la columna de destilación a la cual ingresará como líquido saturado.

#### Característica

Se empleará un condensador de coraza y tubos en posición horizontal, utilizando agua como medio de refrigeración, condensando el vapor por el exterior de los tubos.

$$Q_T \text{ (calor transferido)} = 884,199.97 \frac{\text{BTU}}{\text{hr.}}$$

$$A_T \text{ (área de transferencia)} = 49.2 \text{ ft}^2$$

#### Lado de los tubos:

Fluido frío : agua

Flujo másico =  $24,561.11 \frac{\text{lbm}}{\text{hr.}}$

Temperatura (1) = 25°C

Temperatura (2) = 45°C

Material : acero tipo 316

#### Tubos

DE = 3/4" (10 B. W. G.)

$L_t = 8 \text{ ft.}$

N = 49 tubos

n = 4 pasos

Arreglo en cuadro  
 $P_T = 1 \text{ pulg.}$

#### Lado de la Coraza:

Fluido caliente:

Flujo másico = 1731.59

Presión = 14.7 PSI.

Temp. (1) = 39°C

Temp. (2) = 78°C

#### Coraza

DI = 10"

B (espaciado  
entre baffles)

= 2 pulg.

Material: acero  
tipo 316.

Caída de presión:

Dentro de los tubos	=	0,688 PSia.
Fuera de los tubos (coraza)	=	0,0324 PSia.
Factor de obstrucción ( $R_d$ )	=	0,000107

Cálculos de Diseño:

$$G = L + D$$

$$G = D (R + 1)$$

$$G = 426.5 (3.06 + 1)$$

$$G = 1731.59 \frac{\text{lbm}}{\text{hr.}}$$

$$T = 78.41^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_v = 285 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kgr.}}$$

$$Q_c = 1731.59 \frac{\text{lbm}}{\text{hr}} \times \frac{0.45359}{1 \text{ lb}} \text{ Kgr} \times 285 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kgr}}$$

$$Q_c = 223848.09 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} \times 1000 \text{ cal} \times 0.00395 \text{ BTU.}$$

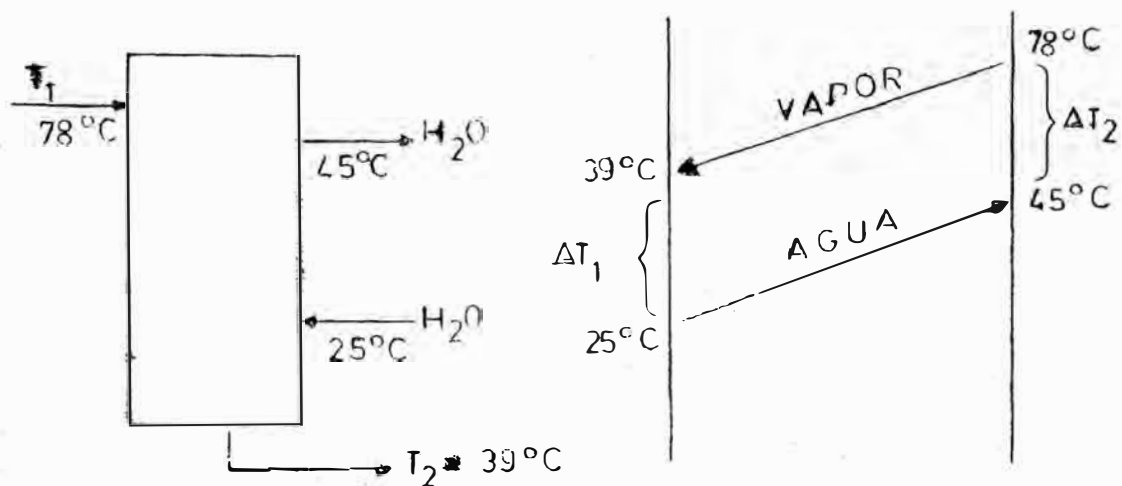
$$Q_c = 884,199 . 97 \frac{\text{BTU}}{\text{hr.}}$$

Agua de enfriamiento:

El agua de enfriamiento ingresa a  $25^\circ\text{C}$  y la temperatura de salida del agua es  $45^\circ\text{C}$ .

$$\text{LMTD} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}}$$

$$\text{LMTD} = 71.88^\circ\text{F}$$



Cantidad de agua requerida en el Proceso:

$$M_{H_2O} = \frac{Q_T}{C_p \cdot \Delta T}$$

$$M_{H_2O} = \frac{884\,199.97}{1 \cdot \frac{\text{BTU}}{\text{lbm} \cdot ^\circ\text{F}} (113^\circ\text{F} - 77^\circ\text{F})}$$

$$M_{H_2O} = 24,561.11 \text{ lbm/hr.}$$

Vapor:

$$\text{Temp. de Ebullición} = 78^\circ\text{C}$$

$$\text{Temp. de Condensación} = 39^\circ\text{C}$$

Estimación del Area Requerida:

Los coeficientes de transmisión de calor en el caso del Condensador: Condensando vapor a líquido en su punto de ebullición

$$U = 250 \frac{\text{BTU}}{\text{hr. pie}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

$$A = \frac{884,199.97}{250 \times 71.88} = 49.2 \text{ ft}^2$$

Caída de presión: (Coraza).

$$\Delta P_s = \frac{f G_s^2 D_s (N + 1)}{5.22 \times 10^{10} D_e s \phi_s}$$

velocidad de masa :  $G_s = W/a_s \frac{\text{lb}}{\text{hr.}}$

$$a_s = DI \times C^1 B / 144 P_T$$

$$a_s = \frac{10 \times 2 \times 0.25}{144 \times 1} = 0.035 \text{ ft}^2$$

$$G_s = \frac{1731.59}{0.035 \text{ ft}^2} \text{ lb. mol/hr.} = 49474 \frac{\text{lb}}{\text{hr} \times \text{ft}^2}$$

$$D_e = \frac{4 \times (P_t^2 - \pi d_o^2/4)}{\pi d_\phi} \quad (\text{pulg.})$$

$$D_e = 0.95'' = 0.079 \text{ ft.}$$

$$R_e = D_e G_s / \mu$$

$$R_e = \frac{0.95 \times 49,474}{1.01} = 46,534.95$$

$$N + 1 = \# \text{ de Cruces} = 12 \times \frac{L}{B} = \frac{12 \times 8}{2} = 48$$



Para  $R_e$  en el gráfico N° 29 (KERN)  $f = 0.0015$

Reemplazando:

$$\Delta P_s = 0.0324 \text{ PSI.}$$

$$h_o = J_H \frac{K}{D_e} \left( \frac{C \times u}{K} \right)^{1/3}$$

$$K = 0.0098 \text{ BTU /hr x ftK}^\circ\text{F} \quad (\text{tabla 4})$$

En la fig. N° 28 (KERN), le corresponde un valor:

$$J_H = 665$$

$$C = 0.85 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F}$$

$$u = 0.98 \text{ cp}$$

$$D_e = 0.079 \text{ pies}$$

Reemplazando:

$$h_o = \frac{\text{BTU}}{\text{hr x ft}^2 \text{ x }^\circ\text{F}}$$

Dentro de los tubos:

$$\Delta P_t = \frac{f G_t^2 L_t n}{2(5.22 \times 10^{10}) D_e s \phi_t}$$

$$G_t = \frac{W}{a_t} = \frac{24561.11}{0.025} = 982.444.4 \frac{\text{lbm}}{\text{hr.}}$$

$$D_e = 0.079 \text{ pies}$$

$$N_t = 49$$

$$n = 4$$

$$L_t = 8$$

Reemplazando:

$$\Delta P_t = 0.688 \text{ PSI}$$

Teniendo en cuenta que en Diseño de cualquier tipo de Intercambiador de calor se ha tomado como convención que: Para todos los servicios de calentamiento que emplean vapor de agua relativamente libre de aire se empleará un valor de 1500 BTU/hr x ft<sup>2</sup> x °F, para los coeficientes peliculares respectivos de condensación sin tener en cuenta su localización:

$$h_{io} = 1500 \frac{\text{BTU}}{\text{hr x ft}^2 \text{ x } ^\circ\text{F}} \quad (\text{Pág. 201-KERN})$$

Coeficiente total  $U_c$  :

$$U_c = \frac{h_{io} \cdot h_o}{h_{io} + h_o} = \frac{1500 \times 310}{1500 + 310}$$

$$U_c = 256.9 \text{ BTU/hr x pie}^2 \text{ x } ^\circ\text{F}$$

Coeficiente total de Diseño  $U_d$  :

$$U_d = \frac{Q}{A \Delta T} = \frac{884,199.97}{49.2 \times 71.88^\circ\text{F}}$$

$$U_d = 250.02 \frac{\text{BTU}}{\text{hr x pie}^2 \text{ x } ^\circ\text{F}}$$

Factor de obstrucción  $R_d$ :

$$R_d = \frac{U_c - U_d}{U_c \times U_d} = \frac{256.9 - 250.02}{256.9 \times 250.02}$$

$$R_d = 0.000107$$

IX.7.7 TANQUE DE ALMACENAMIENTO DEL ALCOHOL ETILICO.

Objetivo:

Es la de almacenar el alcohol etílico proveniente de la columna de destilación.

Este alcohol será utilizado nuevamente para la preparación de etilato de sodio al 20% en solución etílica.

Flujo volumétrico	=	426.5 lb/hr.
Densidad	=	49.525 lb/ft <sup>3</sup>
Tiempo de residencia	=	720 hr.
Volumen	=	46,390 gl.

IX.7.8 REBOILER Columna de Etanol

Función:

Vaporizar una parte del líquido de fondos que sale de la columna de destilación de Etanol, suministrando de este modo el calor requerido en los fondos de dicha columna de destilación.

Característica

Es un intercambiador de calor de coraza y tubos denominado comunmente "Caldereta tipo marmita".

$$\text{calor total transferido} = 404,103.04 \frac{\text{BTU}}{\text{hr.}}$$

$$A_T : \text{área total de transferencia} = 29.37 \text{ ft}^2.$$

Lado de los tubos

Fluido caliente : vapor

Flujo másico =  $459,21 \frac{\text{lbm}}{\text{hr.}}$ 

Presión = 14.7 PSI

Temp. = 338 °F

Material: acero tipo 316

Tubos

D. E = 1" ( B. W. G. )

 $L_t = 3 \text{ ft.}$ 

n = 4 pasos

 $N_t = 53$ 

Arreglo en cuadro

 $P_T = 1 \frac{1}{4} \text{ pulg.}$ Lado de la Coraza

Fluido frío : líquido del fondo

Flujo másico : 414.04 lbmol/hr.

Presión : 14.7 PSI.

Temp. : 207 °F

CorazaD. I =  $13 \frac{1}{4}''$ 

haz de tubos = 5"

Sin Baffles apropiados  
para Reboiler tipo  
"KETTLE"Caída de Presión:

$$\Delta P_t = 0,00059 \text{ PSI.}$$

$$\Delta P_s = 0,121 \times 10^{-4} \text{ PSI.}$$

Factor de obstrucción  $R_d = 0,000153$ 

$$U_c = 106,07 \text{ BTU/hr x pie x } ^\circ\text{F}$$

$$U_d = 105,03 \text{ BTU/hr x pie x } ^\circ\text{F}$$

Cálculos de Diseño:

$$F = W + D$$

donde :  $F = 840,54 \text{ lbmol/hr.}$

$$D = 426,5 \text{ lbmol/hr.}$$

$$W = 414,04 \text{ lbmol/hr.}$$

$$Q = m \lambda v$$

$$Q_R = 414.04 \frac{\text{lbmol}}{\text{hr}} \times \frac{976 \text{ BTU}}{\text{lbm}} = 404,103.04 \frac{\text{BTU}}{\text{hr}}$$

Asumiendo que la Temp. en los fondos:

es  $T = 97^\circ \text{C} = 207^\circ \text{F}$       Tablas  $\lambda_v = 976 \frac{\text{BTU}}{\text{lbm}}$

Vapor = por los tubos       $T = 338^\circ \text{F}$        $\lambda_v = 880 \frac{\text{BTU}}{\text{lbm}}$

mezcla = por la coraza       $T = 207^\circ \text{F}$        $\lambda_v = 976 \frac{\text{BTU}}{\text{lbm}}$

Si el Proceso es Isotérmico:

$$\Delta T = 338 - 207 = 131^\circ \text{F}$$

Cantidad de Vapor requerida:

$$W_s = Q_R / \lambda_R$$

$$W_s = \frac{404,103.04}{880} = 459.208 \frac{\text{lbm}}{\text{hr}}$$

Utilizando como coeficiente de transmisión de calor

$$U = 105 \text{ BTU/hr.} \times \text{pie}^2 \times ^\circ \text{F}$$

$$\text{Area} = \frac{404,103.04}{105 \times 131} = 29.37 \text{ ft}^2$$

Caída de Presión en la Coraza:

$$\Delta P_s = \frac{f G_s^2 D_s (N + 1)}{5.22 \times 10^{10} D_e s}$$

$$G_s = W/a_s$$

$$a_s = (\text{área de la Coraza} - \text{Area tubos})$$

$$a_s = 0.847 \text{ pies}^2$$

$$G_s = \frac{459.21 \text{ lbmol/hr}}{0.847 \text{ pies}^2} = 542.16 \frac{\text{lb}}{\text{hr}}$$

$$De = 0.99 \text{ de la fig. 28 (KERN)}$$

$$U_{\text{mezcla}} = 0.5 C_p \times 2.42 \frac{\text{lb}}{\text{pie} \times \text{hr.}} = 1.21 \frac{\text{lb}}{\text{pie} \times \text{hr.}}$$

$$N_{Re} = \frac{D G_s}{u} = \frac{13.25 \times 459.21}{1.21} = 5028.54$$

Con  $N_{Re}$  ----- en el gráfico # 29 (KERN)  $f = 0.0025$

De la fig. 28 (KERN) -----  $J_H = 452$

$$h_o = J_H \frac{K}{D_e} \left( \frac{c u}{K} \right)^{1/3}$$

De la tabla  $K \left( \frac{c u}{K} \right)^{1/3} = 0.25$

$$K = 0.065 \text{ fig. 1 (KERN)}$$

Reemplazando:

$$h_o = 452 \times \frac{1}{0.99} (0.25) = 114.14$$

$$h_{i_o} = 1500 \text{ BTU/hr.} \times \text{ft}^2 \times \text{°F}$$

Reemplazando:

$$U_c = \frac{h_{i_o} \cdot h_o}{h_{i_o} + h_o} = 106.07 \frac{\text{BTU}}{\text{hr} \times \text{pie}^2 \times \text{°F}}$$

$$U_d = \frac{404,103.04}{29.37 \times 131 \text{ } ^\circ\text{F}} = 105.03$$

Factor de obstrucción : Rd

$$R_d = \frac{U_c - U_d}{U_c \cdot U_d} = \frac{106.07 - 105}{(106.07)(105)}$$

$$R_d = 0.000153$$

Reemplazando:  $\Delta P_s = 0.121 \times 10^{-4}$  PSI.

Lado de los Tubos:

$$G_t = w/a'_t$$

$$a'_t = 0.389 \text{ pulg.}^2 \quad \text{--- tabla 10}$$

$$a_t = N_t a'_t / 144n = \frac{53 \times 0.389}{144 \times 4} = 0.0358$$

$$G_t = \frac{459.21}{0.0358} = 12,827.09 \frac{\text{lb}}{\text{hr} \times \text{ft}^2}$$

$$u \text{ vapor a } T = 338^\circ\text{F} \quad u = 0.0363 \frac{\text{lb}}{\text{pie. hr}}$$

$$N_{Re} = DG_t/u$$

$$N_{Re} = \frac{0.083 \times 12827.09}{0.0363} = 29329.16$$

Con  $N_{Re}$  -- en la fig. 26 ----  $f = 0.0021$

$$\Delta P_t = \frac{f G_t^2 L n}{5.22 \times 10^{10} D_s \phi t}$$

reemplazando :  $\Delta P_t = 0.00059$  PSI.

### IX.7.9 TANQUE DE MEZCLA CON AGUA

#### Función

A la mezcla de reacción se le añade 1032 gl. de agua, con el fin de disolver el cloruro de sodio y separar el 0,0 -diethyl - 0 - paranitrofenol tiosulfato del alcohol residual.

#### Balanza de masa

	% peso	lb/hr.
PS Cl <sub>3</sub>	0.2898	26.10
Na	1.2438	112.23
P-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	1.1750	106.02
Cl Na.	0.4751	42.87
PS Cl (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub>	0.3277	29.57
Paratión	0.6742	60.83
HCl	0.083	7.57
H <sub>2</sub> O	95.65	8630.45

#### Características:

Flujo másico	:	9022.45 lb/hr.
Densidad	:	66.17 lb/ft <sup>3</sup>
Tiempo de residencia	:	1 hr.
Volumen	=	137.97 ft <sup>3</sup> = 1032 gl.
Material	:	ACERO.



### IX.7.10 FILTRADOR TIPO PRENSA

#### Función

La mezcla resultante en el tanque de agua es bombeada hacia un filtro, con la finalidad de remover grumos.

#### Cálculos de Diseño

Cálculo de  $w$  (peso de sólido en suspensión de alimentación por volumen en esta suspensión).

$$W = \frac{0.0435}{\frac{0.9565}{62.4}} = 2.8378 \frac{\text{lb de sólido}}{\text{ft}^3 \text{ de H}_2\text{O}}$$

Hallando la porosidad:

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{producto}}}{\rho_{\text{porta seca}}}$$

$$\epsilon = 1 - \frac{70.77 \text{ lb/ft}^3}{95.00 \text{ lb/ft}^3}$$

$$\epsilon = 0.255$$

Volumen de filtración:

$$V = \frac{17,303 \text{ lb}}{70.77 \text{ lb/ft}^3}$$

$$V = 244.50 \text{ ft}^3$$

Asumimos que el espesor de filtración es  $L = 2.5''$

$$\text{si } LA(1 - \epsilon) \rho_s = W(V + \epsilon LA)$$

Reemplazando obtenemos:

$$0.2083 A (1 - 0.255)^{95} = 2.8378(244.50 \pm 0.255 \times 0.2083 a)$$

A	= 48 ft <sup>2</sup>	A	= Area Efectiva de Filtración
$\theta$	= 30 minutos	$\theta$	= Tiempo de filtración
		Medio filtrante	= Malla metálica

### IX.7.11 ACUMULADOR - DECANTADOR

#### LIQUIDO - LIQUIDO

##### Función

Es la de separar la fase líquida acuosa de la fase más densa (paratió etílico).

Asimismo de acumular estas fases, para darle tiempo a la separación.

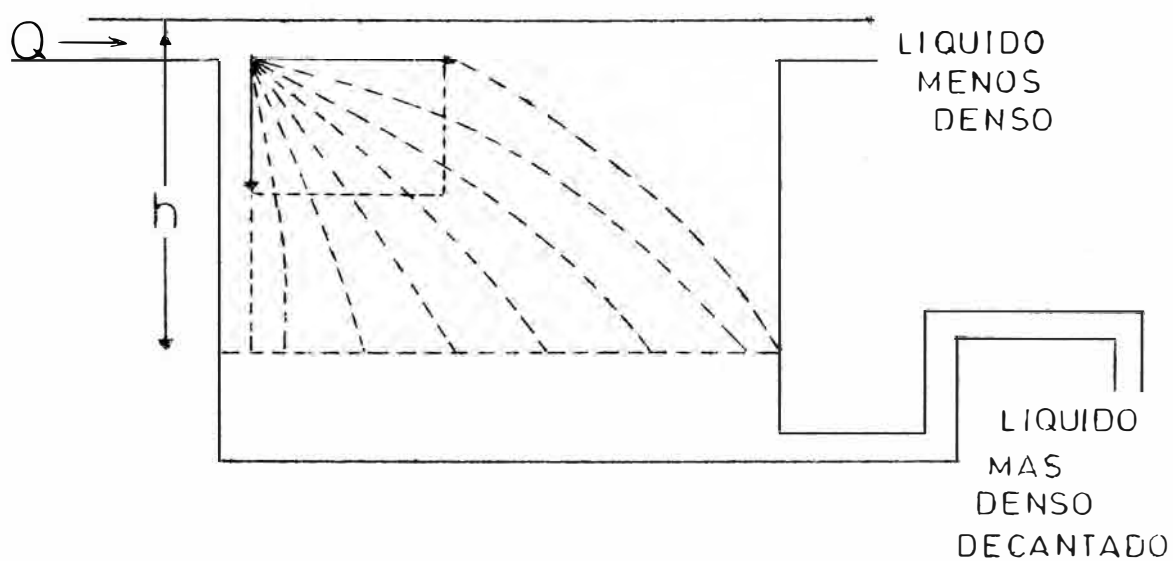
##### Características: Acumulador - Decantador

##### Líquido - Líquido

Longitud del tanque	8 ft.
Diámetro del tanque	: 3.5 ft.
Tiempo de residencia	0.5 hr.
Espesor de la plancha	: 5 mm.
Material	: acero tipo 316
Capacidad	70 ft <sup>3</sup>
Nivel de la fase inferior	: 21.37 cm.
Nivel de la fase superior	67.46 cm.
Nivel de evacuación	53.76 cm.
Presión	1 atm.

### Cálculos de Diseño

Determinación de la longitud del separador: siendo el esquema siguiente:



$$t = \frac{h}{u_L} \quad (\text{tiempo necesario para que una gotita llegue al fondo})$$

$$t = \frac{18 u_F h}{g D_p^2 (\rho_g - \rho_F)} \quad (\text{Tiempo de Decantación})$$

$$L = \frac{h}{u_L} u_x \quad \text{Distancia horizontal recorrida por la partícula.}$$

$$L = \frac{18 u_F h u_x}{g D_p^2 (\rho_g - \rho_F)}$$

$L$  = Longitud del separador

$D_p$  = Diámetro de las gotitas

$u_x$  = velocidad de circulación del líquido.

Del gráfico se obtiene  $u_x = 0.2133 \text{ cm/seg.} = 16 \text{ ft/hr.}$

$$L = t u_x$$

$$L = 0.5 \text{ hr} \times 16 \text{ ft/hr.}$$

$$L = 8 \text{ ft.}$$

Según las ecuaciones de diseño, se hará de acuerdo a lo especificado en el libro de Pierre Wuithier, referido al tipo llamado "Vaso florentino".

### Balance:

$$F_A = \text{Flujo total de entrada} : 9022.45 \text{ lb/hr} \quad \rho_A = 66.17 \text{ lb/ft}^3$$

$$F_B = \text{Flujo total del paratión} : 60.83 \text{ lb/hr} \quad \rho_B = 78.297 \text{ lb/ft}^3$$

$$F_C = \text{Flujo de solución acuosa} : 8638.00 \text{ lb/hr.} \quad \rho_C = 62.4 \text{ lb/ft}^3$$

### Cálculo de Volumen

$$V_B = \frac{F_B}{\rho_B} (t_r) = 0.7769 \text{ ft}^3$$

$$t_r = 0.5 \text{ hr.}$$

$$V_C = \frac{F_C}{\rho_C} (t_r) = 69.21 \text{ ft}^3$$

$$\text{Volumen total} = 69.99 \text{ ft}^3.$$

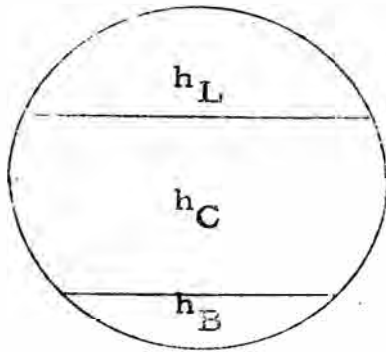
### Determinación del diámetro del Recipiente

$$r = \sqrt{\frac{V_T}{L\pi}}$$

$$r = 1.66$$

$$D = 3.5 \text{ ft.}$$

Cálculo de  $h_B$



$$r_B = 0.7769 \text{ ft}^3 \quad r_B = 0.1758 \text{ ft}$$

$$A_B = 1.1046 \text{ ft}^2$$

$$\frac{A_B}{R^2} = 0.360685$$

De la tabla de segmentos circulares

$$\frac{h_B}{R} = 0.3505$$

$$h_B = 0.7011 \text{ ft} = 21.37 \text{ cm.}$$

Cálculo de  $h_L$

$$V_T = 76.97 \text{ ft}^3$$

$$V_L = 6.7831 \text{ ft}^3$$

$$D_L = 1.03 \text{ ft.}$$

$$A_L = 0.8478 \text{ ft}^2$$

$$\frac{A_L}{R^2} = 0.2768 \quad \frac{h_L}{R} = 0.2928$$

$$h_L = 0.5856 = 17.85 \text{ cm.}$$

Cálculo de  $h_C$

$$h_C = 106.68 \text{ cm} - 21.37 \text{ cm.} - 17.85 \text{ cm.}$$

$$h_C = 67.46 \text{ cm.} = 2.21 \text{ ft.}$$

Cálculo del nivel de evacuación del flujo B.

$$h_c \rho_c = h_B \rho_B$$

$$h_B = 53.76 \text{ cm.}$$

Presión estática

$$P = \rho_c h_c + \rho_B h_B$$

$$P = 62.4 \times 2.21 + 78.29 \times 1.7637$$

$$P = 275.99 \text{ lb/ft}^2$$

Asunciones y Restricciones

El acumulador trabaja a 90°C y a presión atmosférica. La evacuación de la fase superior, será por rebose, y la evacuación de la fase inferior se hará por tubo doblado, tal como se muestra en la fig. anterior, y que evita que sea la fase superior la que pase por dicho tubo.

Determinación del espesor

$$e = \frac{PR}{\alpha_t - 0.6P}$$

R = Radio del Recipiente

P = Presión estática

t = Relación de fatiga del metal

= 0.34 x carga de rotura

$\alpha$  = coeficiente de soldadura

A este espesor se le agrega un adicional por corrosión de

2mm.

$$e = 5 \text{ mm.}$$

## IX. 7. 12 VAPORIZACION FLASH

### Función

El vaporizador flash, tiene por finalidad eliminar la humedad del paratión etílico de 5% a 0.05%, según característica del producto final.

### Fundamento teórico

La evaporación rápida o destilación en equilibrio como también se le llama es una operación de una etapa en la que una mezcla líquida se evapora parcialmente; el vapor se lo lleva al equilibrio con el líquido residual y las fases líquidas y de vapor resultante se separan y extraen del equipo. Se lleva a cabo de manera continua o discontinua.

La alimentación líquida se calienta en un intercambiador de calor. La presión luego se reduce, se forma vapor adiabáticamente a expensas del líquido y la mezcla se introduce en un recipiente para separar el líquido - vapor.

El Separador. - En el que se introduce la alimentación tangencialmente hacia un espacio anular abierto.

La porción líquida de la mezcla se lo lleva por fuerza centrífuga hacia la pared exterior y sale por el fondo, mientras que el vapor se eleva a través del conducto central y sale por la parte superior.

La evaporación rápida de una sustancia volátil, desde una sustancia volátil, desde una relativamente no volátil, puede llevarse a cabo en el separador a presión reducida pero no tan baja como para que el agua común de enfriamiento no condense el producto vapor.

El producto D mol/hr. más rico en la sustancia más volátil en este caso totalmente vapor.

Los Balances de materia y entalpico son:

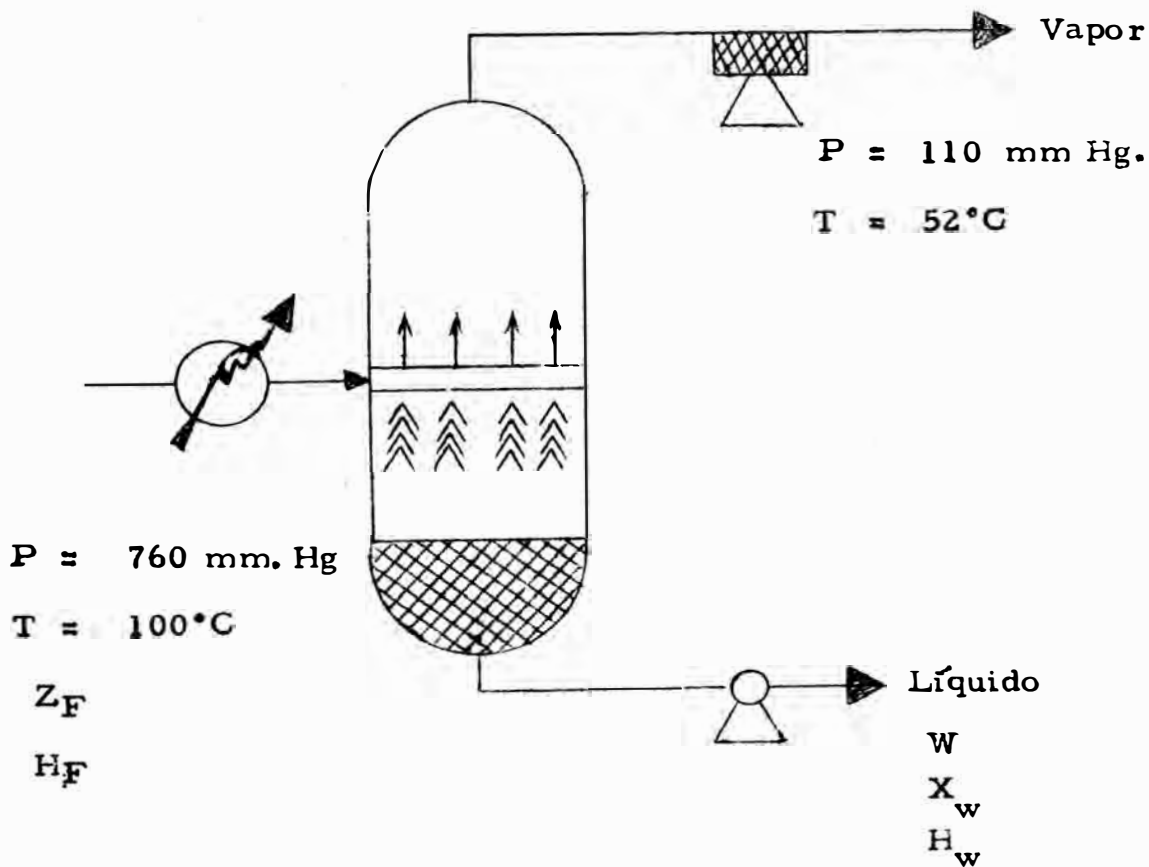
$$F = D + W \quad - - - - - \quad (1)$$

$$F \cdot Z_F = D y_D + W x_w \quad - - - - - \quad (2)$$

$$F H_F + Q = D H_D + W H_w \quad - - - - - \quad (3)$$

Resolviendo simultáneamente obtenemos:

$$- \frac{W}{D} = \frac{Y_D - Z_F}{X_w - Z_F} = \frac{H_D - (H_F + Q/F)}{H_w - (H_F + Q/F)}$$





$$F = D + W$$

$$64.03 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} = D + W$$

$$D = 64.03 - 60.83$$

$$D = 3.20 \frac{\text{lb}}{\text{hr}}$$

$$W = 60.83 \text{ lb/hr.}$$

alimentación	Paratión	95%	60.83 lb/hr.
	H <sub>2</sub> O	5%	3.20 lb/hr (humedad)

$$X_1 = \frac{3.2}{60.83} = 0.05 \frac{\text{lb de Agua}}{\text{lb de Paratión}} \quad (\text{Entrada})$$

$$X_2 = \frac{0.03043}{60.83} = 0.0005 \frac{\text{lb. de agua}}{\text{lb. de paratión}} \quad (\text{Salida})$$

### Determinación del Diámetro del Vaporizador

#### FLASH.

#### 1) Determinación de la Densidad de Vapor de Agua:

$$\rho_G = \frac{P_M}{R_T}$$

M = peso molecular del agua = 18

P = presión = 1 atm. = 14.7 lb/pulg. 2.

T = temp. de ebullición del agua 100°C = 373°K

R = cte. universal de los gases =  $1.314 \frac{\text{ft}^3 \cdot \text{atm.}}{\text{lb}^\circ \text{K}}$

$$\rho_G = 0.0367255 \text{ lb/ft}^3$$

2) Determinación de la Densidad de Líquidos.

$$\rho_L = 78.297 \text{ lb/ft}^3$$

$$\mu = 0.0564 \sqrt{\frac{78.297 - 0.0367253}{0.0367253}}$$

$$\mu = 2.32 \text{ ft/seg.}$$

$$\text{Vapor} = \frac{3.2 \text{ lb/hr} \times 18}{0.0367253 \times 3600}$$

$$L = 0.062 \text{ ft}^3/\text{seg.}$$

$$A_L = 0.0206 \text{ ft}^2$$

$$A_T = 0.1877 \text{ ft}^2 + 0.0206 \text{ ft}^2$$

$$D = 0.52 \text{ ft}$$

$$\text{Diámetro} = 1 \text{ ft}$$

Cálculo del Volumen:

$$V = \frac{F}{\rho} (\theta_r)$$

$$\theta_r = \text{tiempo de residencia} = 30 \text{ minutos}$$

$$V = \frac{64.03 \text{ lb/hr.} (0.5 \text{ hr})}{78.297 \text{ lb/ft}^3}$$

$$V = 0.40809 \text{ ft}^3$$

$$V = A \times L$$

$$L = 1.92 \text{ ft}$$

Redondeando = 2ft (según diseño)

Considerando condiciones en las toberas

$$L = 4 \text{ ft.}$$

### Cantidad de Calor Suministrado en el Calentador

#### Función

Es la de suministrar calor a la alimentación proveniente del Acumulador-decantador, elevando la temperatura hasta 100°C, ésta será la temperatura de alimentación al vaporizador FLASH.

$$Q = m c_p \Delta T$$

Q = calor requerido en BTU/hr.

m = flujo del líquido calentado lb/hr.

C<sub>p</sub> = calor específico del líquido en  $\frac{\text{BTU}}{\text{lb}^\circ\text{F}} = 0.95$

T<sub>entrada</sub> = 25°C = 77°F

T<sub>salida</sub> = 100°C = 212°F

$$Q_T = 64.03 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times 0.95 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}^\circ\text{F}} (212^\circ\text{F} - 77^\circ\text{F})$$

$$Q_T = 8211.84 \text{ BTU/hr.}$$

Cálculo del área:

$$A = \frac{Q_T}{U \cdot \text{LMTD}}$$

$$U = 15 \text{ BTU/hrft}^2 \cdot ^\circ\text{F}$$

$$\text{MLTD} = 144.5^\circ\text{F}$$

$$A = \frac{8211.84}{15 \times 144.5}$$

$$A = 5\text{ft}^2$$

Balance Entalpico

Según tablas:

T °C	P (Kg/Km <sup>2</sup> )	v (cm <sup>3</sup> / kg )		H (Kcal/Kg)		S (Kcal/Kg °K)	
		v <sub>f</sub>	v <sub>g</sub>	H <sub>L</sub>	H <sub>G</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>G</sub>
100 °C	1.033	0.001044	1.67	100.05	639	0.312	1.7566
52.27 °C	0.1436	0.001013	10.87	52.22	620.2	0.1749	1.92

Cálculo de H<sub>D</sub>.

$$H_D = H_G Y + H_L X$$

$$H_D = 620.2 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} \times 0.99 + 52.22 \times 0.01$$

$$H_D = 632.51 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

$$H_D = 1138.80 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}}$$

$$H_F = H_g Y + H_{Lo} X$$

$$H_G = 639 \times 0.8 + 100.05 (0.20)$$

$$H_F = 595.1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} = 1071.45 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}}$$

$$H_W = \frac{F H_F + Q - D H_D}{W}$$

$$H_W = 1129 \text{ BTU/lb.}$$

Cantidad de calor en el agua evaporada del Paratién hasta conseguir 0.05% de humedad en el producto final.

$$q = (\text{agua evaporada}) \times \lambda$$

$$q = 1277.43 \text{ lb } (0.05 - 0.00049) \times \frac{17100}{18}$$

$$q = 60,050 \text{ BTU.}$$

### Determinación del Diámetro Medio de la gota.

La suspensión se alimenta a la Cámara donde mediante un elemento atomizador que puede ser una tobera o un disco rotatorio, se le dispersa en forma de Spray.

El contacto con el medio caliente, traerá consigo la evaporación instantánea del agua.

Con respecto al producto final, esto dependerá de una serie de propiedades de la alimentación, tal como la densidad, la viscosidad, la tensión superficial, de las especificaciones del elemento atomizador.

Predicciones de las relaciones de los Sprays característicos de los atomizadores (diámetro medio de la gota).

CUADRO IX.7

<u>Condiciones de Operación para emplear la Ecuación FRAZER</u>	
Atomizador rueda/disco	con ventanas sin ventanas
Viscosidad (cp)	1 - 9,000
Densidad (lb/ft <sup>3</sup> )	624 - 88
Tensión superficial ( $\frac{dy}{c ms}$ )	74 - 100
Diámetro (in)	2 - 8
Velocidad rev/min	860 - 18,000
Velocidad alimentación	3.3 - 4,050
Número de ventanas	2.8 - 24
Altura de ventana (pulgada)	0.31 - 1.32

Ecuación de FRAZER

$$D_{V_S} = 4.2 \times 10^{-4} (N)^{-0.6} (M)^{-0.5} \left( \frac{\mu M_L}{d} \right) \left( \frac{\rho}{\rho_h} \right)^{0.1}$$

donde:

$D_{V_S}$  = micrón (diámetro medio de la gota)

$N$  = (rev/min) frecuencia = 860

$h$  = (ft) altura de cada ventana = 0,31" = 0,0258 ft.

$M_L$  = (lb/hr) de flujo másico = 64,03 lb/hr.

$d$  = (ft) diámetro del rodete = 2

$$= \text{lb/ft}^3 = 78,297 \text{ lb/ft}^3$$

$\mu$  (Cp) = 1,2 cp.

$$= \frac{dy}{cm} / \dots = 2,5 \text{ cp.}$$

$$D_{V_S} = 4.2 \times 10^{-4} (860)^{-0.6} (64.03)^{-0.5} \left( \frac{1,2 \times 64,03}{2} \right)^{0.2} \left( \frac{78,297}{25 \times \frac{0,31''}{12}} \right)^{0.1}$$

$$D_{V_S} = 0.0305 \times 10^{-4} \text{ micrón}$$

(Diámetro medio de la gota).

Bomba al vacíoFunción

Es la de extraer la humedad, por la zona tope del Vaporizador flash, manteniendo la presión a 110 mm Hg.

Características:

Capacidad máxima :  $42.5 \frac{\text{m}^3}{\text{hr}}$

Velocidad de la bomba : 800 r. p. m.

Succión : 51 mm.  
 Descarga : 32 mm.  
 Altura : 762 mm.

-----

### IX. 7. 13 TANQUE PARA ALMACENAR PARATION

#### Objetivo:

Es de almacenar el producto terminado para luego ser comercializado.

#### Característica:

Es cilindro vertical. Tipo acero 316.

Flujo volumétrico : 60.83 lb/hr.

Densidad : 78.297 lb/ft<sup>3</sup>

tiempo de residencia : 720 hr.

volumen = 559.37 ft<sup>3</sup>

-----

### IX. 7. 14 CARACTERISTICAS DE OPERACION DE BOMBAS CENTRIFUGAS.

#### Fundamento teórico:

Una bomba centrífuga generalmente opera a velocidad constante y la capacidad de la bomba depende solamente de la presión total de descarga, el diseño y las condiciones de succión.

La curva  $H-Q$  muestra la relación entre la presión total de descarga y la capacidad.

Tenemos que el aumento de presión creado por una bomba centrífuga se expresa universalmente en términos pies fluido de operación.

La presión de descarga cuando se reporta como pies de fluido que fluye, es independientemente de la densidad de fluido. La presión de descarga aumenta conforme disminuye la capacidad (Curva Característica Creciente).

Una curva característica estable presión de descarga - capacidad, es aquella en la cual se puede obtener una sola capacidad para cualquier presión de descarga.

La Curva  $P-Q$ , muestra la relación entre la potencia introducida y la capacidad de la bomba.

La curva  $N-Q$  relaciona la eficiencia de la bomba con la capacidad.

Condición para evitar la cavitación:

$$NP_{SHD} > NP_{SHR}$$

Potencia  $W \propto Q$  (se considera el 60% de eficiencia de la bomba).

### Cavitación

Se produce cuando a alta capacidad se desarrolla presiones bajas y cuando llega a un valor menor la presión de vapor del líquido, puede presentarse la vaporización en estos puntos.



## Cálculo de Diseño

El diseño de una bomba, es muy complicado y difícil de determinar la exactitud,

Por lo tanto, los cálculos son aproximados debido a la falta de datos,

### Especificación de bombas

#### Bomba - 1

##### Función

Transportar el flujo del Tanque de Alimentación  $\text{PSCl}_3$  al Reactor.

##### Característica:

Flujo de succión	=	86.89 lb/hr.
Velocidad de bombeo	=	33.984 lt/hr.
Presión máxima	=	4.57m.
Potencia	=	1/8 HP.

#### Bomba - 2

##### Función:

Bombear el flujo del Tanque de Alimentación de Etilato de sodio al Reactor.

##### Característica:

Flujo de succión	=	611 lb/hr.
Densidad	=	49.46 lb/ft <sup>3</sup>
Velocidad de bombeo	=	5.82 lt/min.
Presión máxima	=	5m.
Potencia	=	1/4 HP.

Bomba - 3Función

Transportar el flujo del Reactor a la Columna de Etanol.

Característica:

Flujo de succión	=	840.54 lb/hr.
Velocidad de bombeo	=	8.01 lt/min.
Presión máxima	=	6 m.
Potencia	=	1/3 HP.

Bomba - 4Función

Llevar el flujo de la Columna de Destilación al Tanque de Mezcla.

Característica:

Flujo de succión	=	414.04 $\frac{\text{lb}}{\text{hr}}$
Velocidad de bombeo	=	156.34 $\frac{\text{lt}}{\text{hr.}}$
Presión máxima	=	1/3 HP.

Bomba - 5:Función:

Descargar el flujo del Mezclador de H<sub>2</sub>O al Filtrador.

Características:

Flujo de succión	=	9022.45 $\frac{\text{lb}}{\text{hr}}$
Velocidad de bombeo	=	68.24 $\frac{\text{lt}}{\text{min}}$
Capacidad máxima	=	10 m.
Potencia	=	1 HP.

Bomba - 6Función:

Transportar el flujo del Separador al Equipo de Vaporización Flash.

Característica:

Flujo de succión	=	64.03 lb/hr.
Velocidad de bombeo	=	23.77 lt/hr.
Presión máxima	=	4.572 m.
Potencia	=	1/8 HP.

Bomba - 7Función

Llevar el flujo de la Columna al Tanque de Etanol Recuperado.

Características:

Flujo de succión	=	426.05 lb/hr.
Velocidad de bombeo	=	4.06 lt/min.
Potencia	=	1/3 HP.
Presión máxima	=	5 m.

Bomba - 8:Función

Transportar del Equipo de Vaporización Flash al Tanque del Producto final.

Característica:

Flujo de succión	=	60.83 lb/hr.
Capacidad máxima	=	37.85 lt/min.
Potencia	=	1/8 HP.
Presión máxima	=	4.572m.

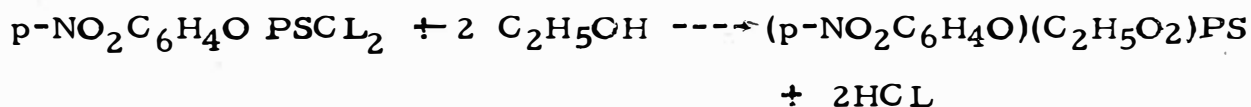
CAPITULO X

PRUEBA DE LABORATORIO

SINTESIS DE MANUFACTURA DEL PARATION ETILICO(PATENTE USA)X.1 OBJETIVO DE LA PRUEBA DE LABORATORIO

El presente experimento tiene por objeto preparar el 0-0 dietil o-paranitrofenil tiofosfato a partir del -p-nitrofenol, tricloruro de fósforo, azufre y alcohol etílico.

Reacciones llevadas a cabo:



## DATOS:

<u>Reactivo</u>	<u>Aspecto físico</u>	<u>cantidad</u>
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	Sólido, color amarillo consistencia granulada.	33.75 gr.
S	Polvo de color amarillo,	8.5 gr.
$\text{PCL}_3$	Líquido incoloro muy tóxico	20.7 cc.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O H}$	Líquido incoloro volátil.	15 cc.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	Líquido incoloro	20 cc.
$\text{CCL}_4$	Líquido incoloro	25 cc.
$\text{H}_2\text{O}$	Líquido incoloro	175 cc.

## PROCEDIMIENTO

1°. Colocar en un vaso  $\text{C Cl}_4$  y  $\text{P Cl}_3$  y calentar a  $60^\circ \text{C}$ , agregar el  $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  y agitar por espacio de 15 minutos. (Aquí se forma vapores de  $\text{H Cl}$ ).

Se destila el  $\text{C Cl}_4$  a ( $76.8^\circ \text{C}$ )

Nota 1. - Tener cuidado con el  $\text{PCL}_3$ ; sus vapores son muy tóxicos.

2°. Se sigue calentando para eliminar una parte de  $\text{C Cl}_4$  y después se añade el  $\text{S}$ .

3°. Se coloca a reflujo vertical (para que se disuelva el  $\text{S}$ ) por espacio de 24 horas a una temperatura de  $82^\circ \text{C}$ .

Nota. - A los 10 minutos de colocada en reflujo la mezcla reaccionante empezó a hervir.

Se observó formación de espuma.

4°. Se enfría la mezcla.

5°. Se filtra a través de lana de vidrio (para retener una pequeña cantidad de azufre no reaccionada).

Nota 3. No usar papel de filtro (porque se destruye totalmente).

6°. La mezcla filtrada se calienta para volatilizar el  $\text{C Cl}_4$ .

7°. Se prepara una mezcla de etanol y piridina.

8°. Se adiciona el dicloruro ácido p-nitrofenil monotiofosfórico a la mezcla de piridina y alcohol.

Nota 4. Se observa la formación de vapor en gran cantidad. Hay que tener cuidado al adicionado porque la reacción es exotérmica, por eso hay que controlar la a-

dición del dicloruro ácido del p-nitrofenil mono -  
tiofosfórico y mantener a una  $T = 60^{\circ}\text{C}$  por espa-  
cio de 30 minutos.

9°. En un vaso conteniendo agua se adiciona toda la  
mezcla lentamente y se va agitando despacio.

Nota 5. Se observa una solución aceitosa y acuosa, a  
continuación se coloca en un embudo de decan-  
tación.

10° Se destila la capa aceitosa que es de color marrón  
oscura. Conteniendo agua en poca cantidad, al des-  
tilarse lo que queda en el balón de destilación es  
el 0-0 dietil p-nitrofenil tiofosfato que es de color  
marrón oscuro y olor desagradable (a ajos).

## X.2 DETERMINACION DE SUSTANCIA ACTIVA TECNICA Y FORMULADOS LIQUIDOS.

### Método colorimétrico

#### 1. Fundamento del método.

##### 1.1. P-Nitrofenol libre

El p-nitrofenol libre se determina por medición  
de la extinción, a 400 nm., y pH 10, de una di-  
lución de la muestra con isopropanol. A este PH,  
el p-nitrofenol se encuentra en forma de fenolato.  
La sustancia activa no se saponifica prácticamen-  
te todavía.

## 1.2 Contenido en sustancia activa.

La determinación se basa en una colorimetría, a 400nm, del p-nitrofenolato liberado en la saponificación alcalina de la sustancia activa, disuelta en isopropanol.

Se tendrá en cuenta el contenido de la muestra en p-nitrofenol libre.

## 2. Reactivos

Isopropanol

Hidróxido sódico 1 N

p-Nitrofenol (para el ajuste) p. de solidif. 113, 45°C.

Solución tampón PH 10.

(preparada con Puffertitrisol PH 10; de Merck, N° de referencia: 9890).

## 3. Aparato

Colorímetro Elko II (de Zeiss, Oberkochen/Württ. Alemania con filtro de interferencia máx. 400 nm.

También puede efectuarse el análisis con un espectrofotómetro.

## 4. Ajuste

### 4.1 Sustancia activa.

#### 4.1.1 Preparación de la solución de ajuste.

Solución A: se pesan con precisión de 0,0001 g, en matraz aforado de 100 ml., 0,400 g de p-nitrofenol, se disuelve en isopropanol y completa hasta el enrase con isopropanol.

Solución B: se pipetea 1 ml. de la solución A en un matraz aforado de 1 litro. Se añaden me



diente probeta 20 ml. de isopropanol y 20 ml. de hidróxido sódico 1 N y completa finalmente hasta el enrase con agua destilada.

$$V = 100\ 000\ \text{ml.}$$

#### 4.1.2 Medición

Se escoge un par de cubetas de 1 cm. de espesor de capa y se llena una cubeta dest. y la otra con la solución B. Se mide la extinción de la solución de p-nitrofenol a 400nm. Sea  $E_W^l$  la extinción leída.

#### 4.1.3 Cálculo del factor de ajuste.

Teniendo en cuenta la pesada  $W^l$ , el volumen total de dilución  $V^l$ , el espesor de capa  $d^l$  y la extinción leída  $E_W^l$ , se calcula el factor de ajuste

$$F_W = \frac{E_W^l \text{ mg/l ml}}{1 \text{ cm}} \quad \text{mediante la ecuación siguiente:}$$

$$F_W = \frac{E_W^l \cdot V^l}{W \cdot d \cdot 1000} = \frac{E_W^l \cdot 100\ 000}{W^l \cdot 1000}$$

El ajuste según 4.1 se efectúa un mínimo de 4 veces y se toma como factor de ajuste  $F_W$  el valor promedio. La desviación de los valores individuales respecto del valor promedio no deberá ser mayor que 0,3.

$$\text{Desviación standard } S = 0,15$$

## 4.2 p-nitrofenol libre.

### 4.2.1 Preparación de la solución de ajuste.

Solución A : ver 4.1.1.

Solución C: se pipetea 1 ml. de la solución A en un matraz aforado de 100 ml. y completa hasta el enrase isopropanol.

Solución D: se pipctean 10 ml. de la solución C en un matraz aforado de 100 ml., se añaden con probeta 40 ml de solución tampón de pH 10 y completa hasta el enrase con isopropanol.  $V^1 = 100000$  ml. (de solución tampón de pH 10 y completa hasta el enrase c ).

#### 4.2.2 Medición

Se escoge un par de cubetas de 1 cm. de espesor de capa, exentas de valor en blanco y se llenan con agua destilada y la solución D respectivamente. Se mide la extinción de la solución de P-nitrofenol a 400 nm. Sea  $E^1_N$  la extinción leída.

#### 4.2.3 Cálculo del factor de ajuste.

Teniendo en cuenta la pesada  $W^1$ , el volumen total de dilución  $V^1$ , el espesor de capa  $d^1$  y la extinción medida  $E^1_N$ , se calcula el factor de ajuste

$F_N = \frac{E^1_N \text{ mg/l ml}}{E^1_1 \text{ cm}}$  mediante la fórmula siguiente:

$$F_N = \frac{E^1_N \cdot V^1}{W^1 \cdot d^1 \cdot 1000} = \frac{E^1_N \cdot 100\ 000}{W^1 \cdot d^1 \cdot 1000}$$

### 5. Práctica del análisis.

#### 5.1 Preparación de la solución problema.

Se pesa, con exactitud de 0,0001 g, en un matraz aforado de 100 ml., una cantidad tal de sustancia activa técnica

ca o de formulado, que corresponda a 0,8 g de sustancia activa pura. Se disuelve la sustancia en isopropanol y completa hasta el enrase con isopropanol.

### 5.2 Determinación del contenido en sustancia activa.

Se pipetea 1 ml. de la solución de la muestra (5.1) a un matraz de saponificación, esmerilado, de 250 ml.; se añaden con probeta 20 ml. de isopropanol y 20 ml. de OHNa 1 N. Se introduce una varilla para regular la ebullición y hierve 1/2 hora a reflujo. Se deja enfriar, lava el refrigerante con unos 100 ml. de OHNa 0,1 N, separa el refrigerante y lava la parte esmerilada, por fuera, con solución 0,1 N de OHNa. Se pasa cuantitativamente el contenido del matraz, mediante un embudo, a un matraz aforado de 1000 ml., completando finalmente hasta el enrase con agua destilada.  $V = 1000$  ml. Se determina la extinción  $E_W$  de esta solución, frente a agua, a 400 nm., en cubeta de 1 cm.

### 5.3 Determinación del p-nitrofenol libre.

Se pipetean 10 ml. de la solución problema (5.1), en un matraz aforado de 100 ml. Inmediatamente antes de proceder a medir la extinción se añaden con probeta 40 ml. de tampón de pH 10 y se completa con isopropanol hasta el enrase. Se mide la extinción  $E_N$  de esta solución, frente a agua, en cubetas de espesor adecuado, a 400nm,  $V = 1000$  ml.

Cálculo : Ver apartado 6.

## 6. Cálculo

### 6.1 P-Nitrofenol libre.

$$\% \text{ p-nitrofenol libre} = \frac{E_N}{1,49 \cdot W \cdot d} = N\%$$

### 6.2 Contenido en sustancia activa

$$\% \text{ Sust. activa, mol 263} = \frac{E_W \cdot 19362}{F_W \cdot W} - N\% \cdot 1,892$$

## 7. Deducción de las fórmulas de cálculo

### 7.1 p-Nitrofenol libre

$$\text{mg p-nitrofenol} = \frac{E_N \cdot V}{F_N \cdot d} = \text{mg N}$$

$$\% \text{ p-nitrofenol} = \frac{E_N \cdot V \cdot 100}{F_N \cdot d \cdot W \cdot 1000} \quad (V = 1000)$$

$$= \frac{E_N \cdot 100}{F_N \cdot d \cdot W} = N\%$$

### 7.2 Contenido en sustancia activa

$$\text{mg sust. activa mol 263} = \frac{E_W \cdot V \cdot 1,0233^{\dagger} \cdot 263}{F_W \cdot d \cdot 139} = \text{mg } \frac{N \cdot 263}{139}$$

$\dagger$ ) 1,0233 es un factor de corrección (ver apartado 9)

$$\% \text{ sust. activa mol 263} = \frac{E_W \cdot V \cdot 263 \cdot 100 \cdot 1,0233}{F_W \cdot d \cdot 139 \cdot W \cdot 1000} = \frac{263}{139}$$

(V = 100 000; d = 1)

$$= \frac{E_W \cdot 19362}{F_W \cdot W} - N\% \cdot 1,892$$

## 8. Simbología

$E'_N$  = extinción del p - nitrofenol libre, en el ajuste.

$E''_N$  = extinción de la sustancia activa, en el ajuste.

$F_N$  = factor de ajuste para p-nitrofenol libre:  $E \frac{1 \text{ mg/ 1 ml.}}{1 \text{ cm.}}$

$F_W$  = factor de ajuste de la sustancia activa :  $E \frac{1 \text{ mg/ 1 ml}}{1 \text{ cm}}$

$E_N$  = extinción del p-nitrofenol libre

$E_W$  = extinción de la sustancia activa

d = espesor de capa, en cm.

W = pesada en g.

V = volumen total de dilución, en ml.

N = p-nitrofenol libre

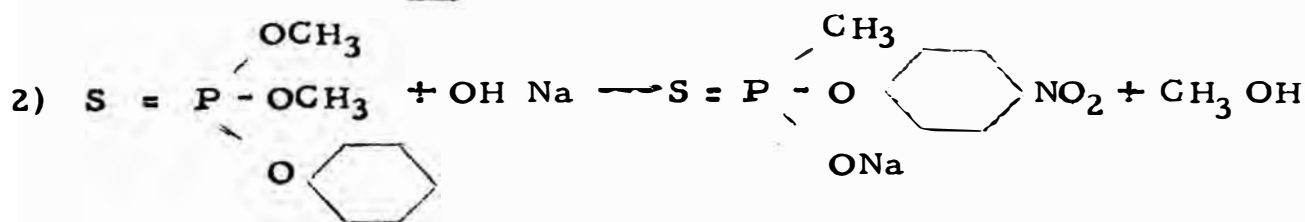
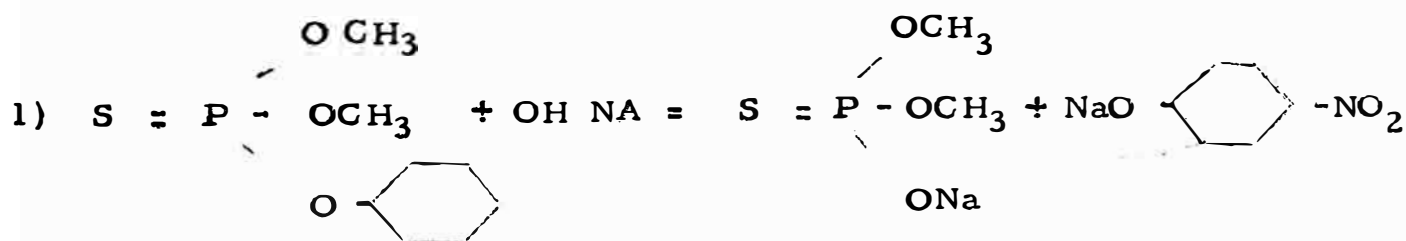
† = índice empleado para indicar se trata de ajustes.

## 9. Observaciones

### 9.1 Factor de corrección

Bajo las condiciones indicadas, la saponificación según la ecuación 1 se reproduce en forma totalmente reproducible sólo en una extensión del 97,723 % 2,33% de la sustancia activa saponifican según la ecuación 2, no siendo abarcadas en el análisis colorimétrico.

$$\text{Factor de corrección } 100 = x \cdot 97,723 = 1,0033$$



## 9.2 Factores que influyen sobre la extinción.

La extinción depende en gran manera del contenido de la solución problema en isopropanol, por lo cual dicho contenido debe ser igual en el ajuste y en el análisis.

El presente método de análisis presupone una función lineal de la concentración en cuanto a la extinción. Deberá comprobarse pues esta linealidad si se utiliza un instrumento de filtro con un filtro distinto. Si no existe función lineal deberá establecerse una curva de ajuste.

Al medir la extinción en el máximo pueden despreciarse influencias de la temperatura de hasta  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ .

## 9.3 Pipetas

Como pipetas de 1 ml. se emplean pipetas de vidrio, de émbolo, de 1 ml., contrastadas, con precisión de  $\pm 0,001$  ml. Si no se dispone de tales pipetas se pueden usar pipetas de 10ml., de salida libre, de precisión de 0,01ml. tendrá que mantenerse en cuenta que el tiempo de escape, a diferencia de lo que sucede con agua, de la pipeta es de 3 minutos. Además deberá diluirse en forma conveniente,

CAPITULO XI

INVERSION TOTAL REQUERIDA





10% del costo total de planta física.

-Puesta en marcha. - El costo por este concepto se determina en base a los requerimientos de materia prima e insumos.

### XI. 3 ESTIMACION DEL CAPITAL DE TRABAJO

El capital de trabajo. - Es la disponibilidad que se requiere para cubrir los desembolsos, que permiten iniciar las actividades y sufragar los gastos hasta que se produzcan ingresos suficientes.

## CUADRO XI. I

ESTIMACION DE COSTOS DE EQUIPOS F O B

ITEM	Descripción	Capacidad	Costo U. S. \$
R-1	Reactor	1,269 gal.	8,000
	Unidad de Refrigeración	6.5 Ton.	4,000
D-1	Columna de Destilación		7,200
E-1	Condensador	49.20 ft <sup>2</sup>	984
E-2	REBOILER	20*37 ft <sup>2</sup>	764
F-1	Filtro tipo prensa	48.00 ft <sup>2</sup>	3,200
S-1	Acumulador decantador	70.00 ft <sup>3</sup>	2,600
D-2	Vaporizador Flash		7,500
T-1	Tanque PSCl <sub>3</sub>	6,477 gal.	1,700
T-2	Tanque C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ON <sub>a</sub>	66,539 gal.	3,000
T-3	Tanque C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,390 gal.	4,500
T-4	Tanque paratión	4,184 gal.	1,400
T-5	Tanque de mezclado	1,032 gal.	1,000
P-1	Bomba centrífuga	33.984lt/hr.	761
P-2	Bomba centrífuga	5.82 lt/mín.	761
P-3	Bomba centrífuga	8,010lt/mín.	507
P-4	Bomba centrífuga	156.34lt/hr.	761
P-5	Bomba centrífuga	68.24lt/mín.	800
P-6	Bomba centrífuga	23.77 lt/hr.	761
P-7	Bomba centrífuga	4.06 lt/mín.	761
P-8	Bomba centrífuga	22 lt/hr.	761
TOTAL US\$			49,147.62

## CUADRO XL 2

INVERSION TOTAL REQUERIDA

	US\$
-Costo de Equipos FOB	49,147.62
-Instalación	63,891.91
-Fletes y seguros	19,659.05
Impuestos	44,232.86
	<hr/>
	176,931.44
-Costo de terreno y edificio de Manufactura.	80,000.00
-Contingencias	25,693.14
-Puesta en marcha	112,216.78
	<hr/>
CAPITAL FIJO	394,841.36
<hr/>	
-Inventario de materia prima (1 mes de Suministro)	9,337.77
-Inventario de materiales en proceso (1 semana del costo de manufactura)	3,693.94
-Inventario del Producto (1 mes del Costo de Manufactura)	14,559.76
-Efectivo disponible para cubrir gastos normales de salario, materia prima y servicios.	14,560.00
CAPITAL DE TRABAJO	42,097.00
<hr/>	
INVERSION TOTAL	
CAPITAL FIJO	394,841.36
CAPITAL DE TRABAJO	<hr/>
	42,097.00
	<hr/>
	436,938.36

## CUADRO XI.3

COSTO DE MANUFACTURA

<u>VARIABLE</u>	<u>US\$</u>
Materia prima	112,053.29
<u>Servicios:</u>	
Agua enfriamiento	624.71
Agua:proceso	187.75
Vapor	233.60
Electricidad	19,540.47
<u>F I J O S:</u>	
<u>Directo:</u>	
-Mano de obra	17,446.08
<u>Indirecto:</u>	
-Mantenimiento (4% Inversión en equipos)	7,077.26
-Gastos Generales	13,403.00
-Gastos Administrativos	4,151.00
	<hr/>
TOTAL US\$	174,717.16

COSTO TOTAL DE MANUFACTURACosto de Materia prima

	US\$
PS Cl <sub>3</sub>	9,662.00
P-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	23,975.81
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O Na	70,723.26
TOTAL	112,035.29

Costo de servicios

US\$

## Agua de enfriamiento :

<u>Uso</u>	<u>Consumo</u>	<u>Costo Total Anual</u>
Condensador	24,561.11 $\frac{\text{lbm}}{\text{hr.}}$	624.71

## Agua de Proceso:

<u>Uso</u>	<u>Consumo</u>	<u>Costo Total Anual</u>
Tanque de Mezcla de H <sub>2</sub> O	1032 gl.	187.75

## Vapor :

<u>Uso</u>	<u>Consumo</u>	<u>Costo Total Anual</u>
Reboiler	459.208 $\frac{\text{lbm}}{\text{hr.}}$	233.60

## Electricidad (Energía Activa, Energía Reactiva):

<u>Uso</u>	<u>Consumo</u>	<u>Costo Total Anual</u>
Bombas	4 HP.	
Compresor	6 HP.	
Iluminación	40 HP.	
		19,540.47

Mano de obra:

Se ha calculado del gráfico Cost estimation in Engineering Chemical por Aries Newton.

Para número de etapas del proceso y condiciones promedio.

$$M = 15.2 P^{0.25} = 26 \frac{\text{hr} - \text{hombre}}{\text{día} \times \text{Etapa de proceso}}$$

P = etapa del proceso.

$$M = 13.4$$

N° de hombres = 9

Turno = 3 (24 hr/ día )

Personal de proceso:

1 Supervisor

1 Ingeniero

Costo de mano de obra anual : 17,446.08 US\$

#### Gastos Generales

A)	<u>Laboratorio</u>		<u>Soles</u>
	-Químico	: 1 sueldo mensual	200,000
	-Ayudante	: 1 sueldo mensual	120,000
	Vacaciones	:	800,000
	Gratificación	:	320,000
		TOTAL =	4,960,000
B)	<u>Limpieza</u>		
	-Hombres	: 2 hombres 1 sueldo mensual	S/. 70,000
		TOTAL =	S/.840,000
	-Utiles de aseo y otros materiales indirectos.		
		TOTAL =	S/. 1,624,000
C)	<u>Gerente:</u>	1 sueldo mensual	= S/. 750,000
		TOTAL =	S/. 9,000,000
	Gastos General	TOTAL =	US\$ 13,403.00. -

Gastos Administrativos

Está compuesto por el Personal Administrativo, gastos de útiles de Oficina, es decir todos aquellos gastos incurridos en controlar y dirigir la política administrativa de la Empresa.

TOTAL US\$ 4151

Gastos de Mantenimiento

Se considera el 4% de la Inversión en equipos; está incluido personal de mantenimiento,

TOTAL US\$ 7077.26

CAPITULO XII  
FINANCIAMIENTO



## FINANCIAMIENTO

### XII. 1 OBJETIVO

Es indicar el monto o cantidad de dinero necesario para llevar a cabo la realización del proyecto.

Siendo el Esquema de Financiamiento el siguiente:

- Aportes de socios.
- Deudas internas (Préstamos de Entidades financieras)
- Deudas externas (Préstamos de Entidades financieras de otros Países).

Las formas de financiamiento pueden ser:

1. Pagos anuales con período de gracia y pago de intereses.
2. Pagos anuales con amortización e intereses.
3. Pagos anuales con período de gracia y sin pago de interés.

### XII. 2 FUENTES DE FINANCIAMIENTO

- Recursos de sus propietarios que aportan el capital permanente, en este caso la empresa.
- Recursos de Entidades Financieras:
  - COFIDE (Corporación Financiera de Desarrollo)
  - BCR (Banco Central de Reserva del Perú)

Existe relación entre COFIDE y los intermediarios financieros (BID y BCR).

## CUADRO XII.1

FUENTES DE FINANCIAMIENTO

	Recursos Propios	A financiar
-Equipo, tubería Instrumentación y servi- cios auxiliares.		176,931.44
-Terreno y edificio de manufactura.		80,000.00
-Puesta en marcha	112,216.78	
-Contingencias	25,693.14	
-Capital de trabajo		42,097.00
US\$	137,909.97	299,028.44

## CUADRO XII. 2

FINANCIAMIENTO

Año	Cantidad Inicial	Interés	Amortización	Servicio de Deuda
0	299,029.00	-	-	-
1	299,029.00	23,922.320	-	23,922.320
2	299,029.00	23,922.320	-	23,922.320
3	248,053.10	23,922.320	50,975.905	74,898.225
4	192,999.12	19,844.240	55,053.970	74,898.225
5	133,540.83	15,439.930	59,458.295	74,898.225
6	69,325.87	10,683.260	64,214.959	71,898.225
7	-	5,546.060	69,325.875	74,898.225

$i = 8\%$  anual en US\$

Período de gracia = 2 años

$n = 7$

R = Servicio de deuda.

$$R = 229,029 \frac{0.08 (1 + 0.08)^5}{(1 + 0.08)^5 - 1}$$

$$R = 74,898.225 \text{ US\$}$$

CAPITULO XIII

RENTABILIDAD ECONOMICA DE UN PROYECTO

## RENTABILIDAD ECONOMICA DE UN PROYECTO

### XIII.1 OBJETIVO

Este análisis contribuye a comprobar que el proyecto tenderá a maximizar el crecimiento económico del país.

El cálculo de la "tasa interna de retorno económico" (TIRE) tiene como finalidad medir los efectos del proyecto en toda la economía y en la mayoría de los casos, se puede llevar a cabo ajustando algunas de las partidas que figuran en un análisis financiero.

### XIII.2 NUMERO DE AÑOS EN EL ANALISIS.

El análisis económico del proyecto debe ser realizado por el número de años en que se considere que el proyecto estará en operaciones. El proyecto puede terminar por una de dos razones; (1) desgaste físico de la planta; (2) obsolescencia económica (se produce cuando el margen entre los beneficios y el valor de los insumos se reduce al punto que no se alcanza a cubrir los costos variables de operación.

Para este proyecto se ha considerado una vida útil de 20 años, con una depreciación lineal en 20 años. Todo el análisis económico se ha considerado en dólares.

### XIII.3 FLUJO NETO DE FONDOS

Viene a ser el beneficio neto de cada año, se obtiene:

Evaluando los ingresos que vienen a ser las Ventas, considerándose el precio de venta, multiplicado por el total de unida

des a ser producidas. (Para el 1er. año : 4 dólares/Kg-precio de venta).

El aumento de precio de venta por año se ha considerado el 4%.

Como Egreso se considera: Costos de manufactura (aumento de 4% por año), gastos de venta (2% por año); gastos financieros (intereses), depreciación,

A esta Utilidad de operación se le descuenta el 27% por:

-Participación laboral	(10%)
-Comunidad laboral	(15%)
-Itintec	( 2%)

A la Utilidad Bruta, se le aplica el 55% de impuesto a la renta; obteniéndose de esta forma la utilidad neta; al que se le restará la amortización a partir del tercer año, hasta el séptimo año; y se le adicionará la depreciación en los 20 años de vida del proyecto. Obteniéndose así el flujo neto de fondo.

#### XIII.4 CALCULO DE LA TASA INTERNA DE RETORNO

La tasa interna de retorno. - Es la tasa de descuento que iguala a cero el valor actualizado del Flujo Neto de Fondo, asociados con el proyecto.

$$\text{Inversión total} = \text{Flujo Neto de fondo} \sum_{R=1}^n \frac{1}{(1+i)^R}$$

De los cálculos efectuados para una depreciación en 20 años se tiene:

-Inversión Total = 436,938,37 US\$

-Flujo Neto de fondo: está mostrado en el Cuadro siguiente (desde el año 1 - hasta el año 20).

Reemplazando valores obtenemos:  $i = 0,60$

TIR = 60%

Habiéndose considerado la evaluación económica en dólares americanos.

Por lo tanto, el proyecto en estudio se considera rentable, según los resultados encontrados.

CUADRO XIII. 1  
FLUJO NETO DE FONDO

A Ñ O	0	1	2	3	4	5	6
<b>INVERSION</b>							
Recursos propios	137,909.97						
Financiados	299,028.44						
<b>TOTAL INVERSION</b>	<b>436,938.31</b>						
<b>INGRESOS</b>							
Ventas		972,000.00	1'010,880.00	1'051,315.00	1'093,368.00	1'137,103.00	1'182,587.00
<b>EGRESOS</b>							
Costo de Manufactura		174,717.16	181,700.90	188,974.00	196,533.00	204,394.00	212,570.00
Gastos de Ventas		6,643.00	6,776.00	6,911.00	7,049.00	7,190.00	7,344.00
Total de Egresos		181,360.16	188,481.00	195,885.00	203,582.00	211,584.00	219,904.00
<b>INGRESOS NETOS</b>		<b>790,639.84</b>	<b>822,399.00</b>	<b>855,430.00</b>	<b>889,786.00</b>	<b>925,519.00</b>	<b>962,683.00</b>
Gastos Financieros (interés)		23,922.32	23,922.32	23,922.32	19,844.24	15,439.93	10,683.26
Depreciación		8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57
<b>UTILIDAD DE OPERACION</b>		<b>757,870.95</b>	<b>789,631.11</b>	<b>822,661.11</b>	<b>861,095.19</b>	<b>901,232.50</b>	<b>943,153.17</b>
Participación Laboral		75,787.01	78,963.11	82,266.11	86,109.52	90,123.25	94,315.31
Comunidad Laboral		113,680.64	118,444.67	123,399.17	129,164.28	135,184.88	141,472.98
TINTEC		15,157.42	15,792.62	16,453.22	17,221.90	18,246.50	18,863.06
<b>UTILIDAD BRUTA</b>		<b>553,245.79</b>	<b>576,630.71</b>	<b>600,542.61</b>	<b>628,599.99</b>	<b>674,121.91</b>	<b>688,501.82</b>
Imppto. a la Renta (55%)		304,285.18	317,036.89	330,298.44	345,729.72	370,767.05	378,672.00
<b>UTILIDAD NETA</b>		<b>248,960.61</b>	<b>259,393.82</b>	<b>270,244.17</b>	<b>282,869.77</b>	<b>303,354.86</b>	<b>309,825.82</b>
Amortización (-)		-	-	50,975.91	55,053.97	59,458.30	64,214.96
Depreciación (+)		8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57
<b>FLUJO NETO DE FONDO</b>	<b>436,938.37</b>	<b>257,807.18</b>	<b>268,240.39</b>	<b>228,114.83</b>	<b>236,662.37</b>	<b>252,743.13</b>	<b>254,457.43</b>



CUADRO XIII. 2

FLUJO NETO DE FONDO

AÑO	7	8	9	10	11	12	13
INVERSION							
Recursos propios							
Financiados							
TOTAL INVERSION							
INGRESOS	1'229,891.00	1'279,087.00	1'330,251.00	1'383,461.00	1'438,799.00	1'496,351.00	1'556,205.00
Costo de Manufactura	221,073.00	229,916.00	239,112.60	248,677.00	258,624.00	268,969.00	279,728.00
Gastos de Ventas	7,480.00	7,629.00	7,782.00	7,938.00	8,097.00	8,259.00	8,424.00
Total Egresos	228,553.00	237,545.00	246,894.60	256,615.00	266,721.00	277,228.00	288,152.00
INGRESOS NETOS	1'001,338.00	1'041,542.00	1'083,356.40	1'126,846.00	1'172,078.00	1'219,123.00	1'268,053.00
Gastos Financieros	5,546.06	-	-	-	-	-	-
Depreciación	8,896.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57
UTILIDAD DE OPERACION	986,945.37	1'032,695.40	1'074,509.80	1'117,999.00	1'163,231.00	1'210,277.00	1'259,207.00
Participación Laboral	98,694.59	103,269.60	107,450.98	111,799.00	116,323.00	121,028.00	125,921.00
Comunidad Laboral	148,041.81	154,904.40	161,176.47	167,699.00	174,485.00	181,542.00	188,881.00
ITINTEC	19,738.91	20,653.90	21,490.20	22,359.00	23,265.00	24,206.00	25,184.00
UTILIDAD BRUTA	720,470.11	753,867.50	784,392.15	816,142.00	849,158.00	883,501.00	919,221.00
Impto. a la Renta (55%)	396,258.56	414,627.13	431,415.68	448,878.00	467,037.00	485,921.00	505,572.00
UTILIDAD NETA	324,211.55	339,240.00	352,976.00	367,264.00	382,121.00	397,576.00	413,650.00
Amortización (-)	69,325.87	-	-	-	-	-	-
Depreciación (+)	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57
FLUJO NETO DE FONDO	263,732.25	348,087.00	361,823.00	376,110.47	390,968.00	406,422.00	422,496.00

**CUADRO XIII. 3**  
**FLUJO NETO DE FONDO**

A Ñ O	14	15	16	17	18	19	20
<b>INVERSION</b>							
Recursos propios Financiados							
<b>TOTAL INVERSION</b>							
<b>INGRESOS</b>							
	1'618,453.00	1'683,191.00	1'750,519.00	1'820,540.00	1'893,362.00	1'969,097.00	2'047,861.00
Costo de Manufactura	290,917.00	302,554.00	314,656.00	327,242.00	340,332.00	353,945.00	368,103.00
Gasto de Ventas	8,593.00	8,765.00	8,940.00	9,119.00	9,484.00	9,674.00	9,868.00
<b>Total Egresos</b>	299,510.00	311,319.00	323,596.00	336,361.00	349,816.00	363,619.00	377,971.00
<b>INGRESOS NETOS</b>	1'318,943.00	1'371,872.00	1'426,923.00	1'484,179.00	1'543,546.00	1'605,478.00	1'669,890.00
Gastos Financieros	-	-	-	-	-	-	-
Depreciación	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57
<b>UTILIDAD DE OPERACION</b>	1'310,097.00	1'363,026.00	1'418,077.00	1'475,333.00	1'534,700.00	1'596,632.00	1'661,044.00
Participación Laboral	131,009.00	136,302.00	141,807.00	147,533.00	153,470.00	159,663.00	166,104.00
Comunidad Laboral	196,514.00	204,454.00	212,711.00	221,299.00	230,205.00	239,494.00	249,156.00
ITINTEC	26,202.00	27,261.00	28,362.00	29,507.00	30,694.00	31,932.00	33,221.00
<b>UTILIDAD BRUTA</b>	956,372.00	995,009.00	1'035,197.00	1'076,994.00	1'120,331.00	1'165,543.00	1'212,563.00
Impuesto a la Renta(55%)	526,005.00	547,255.00	569,358.00	592,347.00	616,182.00	641,049.00	666,909.00
<b>UTILIDAD NETA</b>	430,367.00	447,754.00	465,839.00	484,647.00	504,149.00	524,494.00	545,653.00
Amortización (-)	-	-	-	-	-	-	-
Depreciación (+)	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57	8,846.57
<b>FLUJO NETO DE FONDO</b>	436,938.37	456,601.00	474,685.00	493,493.00	512,995.00	533,340.00	554,499.00

## CUADRO XIII. 3

DETERMINACION DEL T I R

(Tasa Interna de Retorno)

<u>Año</u>	<u>FNF (US\$)</u>
0	436,938.37
1	257,807.18
2	268,240.39
3	228,114.83
4	236,662.37
5	252,743.13
6	254,457.43
7	263,732.25
8	348,087.00
9	361,823.00
10	376,110.47
11	390,968.00
12	406,422.00
13	422,496.00
14	439,214.00
15	456,601.00
16	474,685.00
17	493,493.00
18	512,995.00
19	533,340.00
20	554,499.00

TIR = 60%      i = 0.6

A P E N D I C E

## ASPECTO DE LA SALUD OCUPACIONAL Y DEL MANEJO SEGURO DE PLAGUICIDA.

Este estudio persigue proporcionar una breve información sobre el manejo seguro de plaguicida y dar sugerencias para el cuidado de la salud ocupacional de los trabajadores expuestos a ellos.

Para obtener una información comprensible y completa refiérase a las "Recomendaciones para el Manejo Seguro de Plaguicidas" de Enero de 1982 (SIC M) (Consultar a Shell, S. A. México, Apdo. Postal N° 7-838, México 12, D.F.).

Los plaguicidas como grupo incluyen a los insecticidas, herbicidas, fungicidas y molusquicidas.

Todos los plaguicidas deberán considerarse tóxicos, no sólo para las especies a las que están destinados a controlar, sino también para el hombre.

Esta toxicidad puede tener efectos sobre el hombre que van desde una leve irritación de la piel hasta un envenenamiento severo o aún fatal. La exposición repetida o continua a plaguicidas en niveles que no causan efecto, pueden dar por resultado, después de un período de tiempo, a perjuicios en la salud y a síntomas de envenenamiento. Es responsabilidad del gerente asegurarse de que el riesgo (la probabilidad de que resulte de hecho la toxicidad), se reduzca al mínimo. El diseño de la planta y la selección del equipo determina, en amplio grado, el riesgo real.

La operación de una planta ha de ser, en este aspecto, congruente con el riesgo que el diseño y la maquinaria determinen en la planta actual. Esto significa que, en relación a las circunstancias, producción y productos, construcción de la planta y trabajadores han de tomarse medidas para asegurar una operación sin riesgos. Estas medidas consisten, en una gran proporción, de procedimientos estrictos - establecidos en reglas relacionados con las condiciones de operación, uso de ropas protectoras, higiene personal (industrial), salud del trabajo y vigilancia médica.

Otro importante aspecto es la constante supervisión de los procedimientos.

Los supervisores de la planta tendrán la responsabilidad de esta tarea.

El cuidado de la salud ocupacional, una vez instituída, puede también ofrecer una evaluación específica de la forma en que se observan las reglas y procedimientos.

El control frecuente no solamente proporciona información esencial, como es la exposición del operario individual, sino también en cuanto a la seguridad general de las operaciones en la planta, cuando se estudian los resultados grupales.

De acuerdo con lo que se ha establecido, es responsabilidad del gerente asegurarse de que:

1. Los operadores observen estrictamente los procedimientos de manejo, vistan sus ropas protectoras y equipo, y mantengan una alta norma de higiene personal.

2. - Los supervisores mantengan un control del comportamiento de los operadores, así como de la maquinaria y construcción de la planta en relación a las demandas establecidas por los estándares de la higiene industrial y salud del trabajo.
3. - El servicio de salud del trabajo proporciona con regularidad controles sobre parámetros médicos y biológicos relevantes y posee el equipo humano y los aparatos para hacerlo así.

## RECOMENDACIONES PARA LOS PRIMEROS AUXILIOS

Todo el personal, desde el Gerente General, deberá estar enterado de los procedimientos de primeros auxilios en caso de que cualquier persona sufra una intoxicación por un plaguicida.

1. Retire a la persona de la fuente de exposición para prevenir cualquier contacto posterior.  
La persona que intervenga en el rescate, debe tener cuidado y evitar contaminarse.
2. Obtener atención médica inmediatamente, en todos los casos en que se sospeche intoxicación. Mientras tanto, deben seguirse las siguientes recomendaciones de primeros auxilios.
3. - Mantenga al paciente descansado y abrigado.
4. - Si ha habido alguna salpicadura en los ojos lávense éstos por lo menos durante 10 minutos con agua limpia.
5. Los trabajadores que sufrieran una fuerte contaminación deberán desnudarse inmediatamente, darse un regaderazo, lavarse o ser lavados cuidadosamente con agua y jabón y mantenerse en observación fuera del área de trabajo.
7. Si el material ha sido tragado, NO INDUCIR AL VOMITO a menos que se especifique hacerlo en la etiqueta o en la hoja informativa. (La inducción del vómito puede intentarse colocando un dedo en la parte interna de la garganta).
8. Si la persona está inconsciente, asegúrese de que puede respirar sin dificultad; quitar la dentadura postiza y lavar la boca. Colóquese al paciente boca abajo, con la bo-



ca y nariz libres de obstáculos, con la cabeza hacia un lado soportada por su brazo doblado; no inducir el vómito ni introducir nada por la boca.

9. Si el paciente no respira asegúrese que las vías respiratorias están libres y empiece a administrar la respiración artificial inmediatamente, preferentemente de boca a boca o por un método equivalente para prevenirse de una autocontaminación.

## PRECAUCIONES DE SEGURIDAD EN LA PLANTA DE MEZCLA

El Paratión puede producir efectos tóxicos en los humanos si es inhalado o absorbido a través de la piel.

El metil paratión y el paratión tiene un valor oral agudo LD 50 (exposición simple 24 horas) sin menos de 50 mgr/kg. (para conejos).

El más grande peligro ocupacional son absorción a través de la piel sin contacto y a través de los pulmones por inhalación.

El personal de operación deberá estar enterado del peligro ocupacional especialmente en caso donde ellos puedan estar acostumbrado al manejo de DDT y Toxafeno pero no han tenido experiencia previa del paratión y metil paratión. Dentro del área de la planta, ellos deberían llevar ropa fresca (ropa interior, medias, botas y overoles) y al dejar la planta esta ropa debería ser removida y los operadores deberían tomar un baño antes de cambio de su propia ropa. Ellos deberían lavarse las manos, brazos y cara con jabón y agua antes de comer, fumar y beber. Los operadores deberían llevar respiradores donde hay posibilidades de inhalación de vapores y los respiradores deberían ser efectivos en absorber el toxificante particular.

Máscara para el polvo puede ser adecuada para mezclas de polvo (ejemplo de Malatión).

Guantes de neopreno debería ser usado cuando se maneja cilindros y recipientes.

Si los toxicantes o formulaciones contaminan la piel o ropa, las áreas afectadas de la piel, deberían ser lavadas con jabón y agua, y la ropa debería ser removida inmediatamente.

APENDICE 2LA INDUSTRIA QUIMICA EN EL AREA ANDINA

“Según la Sociedad de Industrias (Lima-Perú 1975):

Los fertilizantes y plaguicidas:

Tal como el Paratión Etílico (Benzotiofosfato de p - nitrofenilo) se produce en Bolivia,

Existe también un Proyecto avanzado de Paratión en general y Malatión en Bolivia.

-La propuesta Petroquímica N° 44, ha reasignado el fenol a Bolivia (pág. 376).

-Los países de Argentina y Bolivia firmaron el Proyecto Binacional denominado "Aguila S.A." en Oruro (Bolivia).

-El Acuerdo de Complementación N° 6 de ALALC contempla en la Decisión 28 de la Comisión puntos tal como: el uso del fenol (procedente de Bolivia) sodio y alcohol etílico (procedente del Perú) para preparación de compuestos intermedios.

-Lo referente a producción de paratión etílico técnico en Sud-Admérica, está mostrado en el Acuerdo de Cartagena.

## BIBLIOGRAFIA

1. Archivos de Importación - Exportación del Ministerio de Comercio.
2. Planeamiento y Control de la Producción por Bieguel.
3. Patente U.S.A. (ITINTEC).
4. Patente Alemana (ITINTEC).
5. Patente Británica (ITINTEC).
6. Termodinámica por Van Ness.
7. CINETICA por Smith.
8. CINETICA por Levenspiel.
9. Transferencia de calor por D. Kern.
10. Petróleo Refiner por Nelson.
11. Transferencia de masa por Treybal.
12. Operaciones básicas en Ingeniería Química por Brown.
13. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química Foust.
14. Chemical Engineers Handbook - Robert H. Perry.
15. Operaciones Básicas en Ingeniería Química. por M<sup>o</sup>Cabe Smith
16. Industrial and Engineering Chemistry.  
pág. 104-112) February 1959.
17. Paratión Etílico - Compañía de Petróleo Shell.
18. Revista Española de Ingeniería Química del año 1978.
19. Chemistry of Pesticides. 3rd. Edition. D. E. H. Frear. 1975.
20. The Chemistry and Action of Insecticides. H. H. Shepard. 1976.
21. Recomendaciones para el Manejo Seguro de Plaguicidas.  
(Compañía Petróleo Shell S. A.) México. 1982.

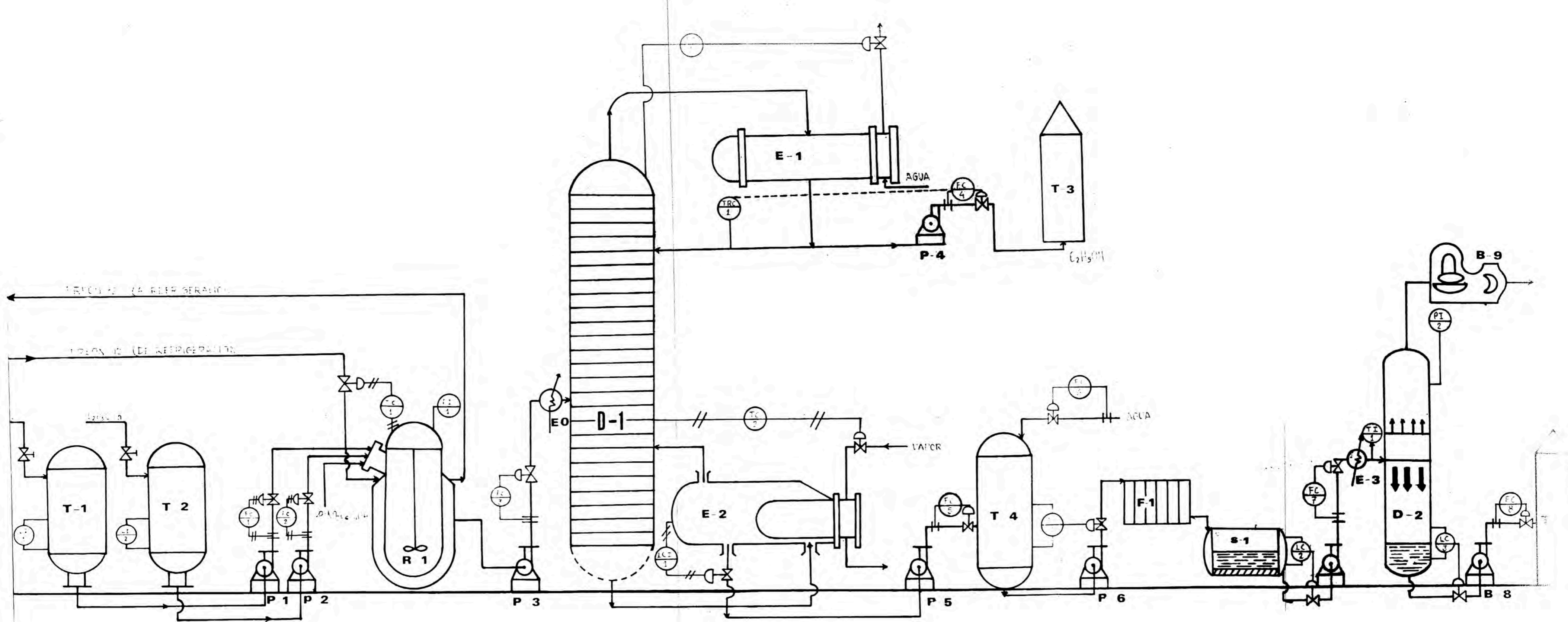


DIAGRAMA DE FLUJO E INSTRUMENTACION  
DE LA PLANTA DE PARATION ETILICO