

4146

PROPUESTA DE MANUFACTURA A PEQUEÑA ESCALA DE ANILINA Y
ACETANILIDA

FABIO AGUIRRE VARGAS

RODOLFO HERNAN BAYONA PLATA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Centro de Documentación y Bibliografía BIBLIOTECA		No. Clasificación 4146 QP Ej. 1
No. Adquisición	Fecha Recibo 06 dic. 1989	
No. Inventario 70299	Precio	Dpto. Solicitante

BUCARAMANGA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

1989

PROPUESTA DE MANUFACTURA A PEQUEÑA ESCALA DE ANILINA Y
ACETANILIDA

FABIO AGUIRRE VARGAS
RODOLFO HERNAN BAYONA PLATA

Trabajo de grado presentado
como requisito parcial para
optar al título de químico.

Director:
JAIME BERNAL CASTILLO
Químico Ph.D.

BUCARAMANGA
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

1989

Nota de aceptación

Director

Calificador

Calificador

Bucaramanga, Septiembre de 1989

DEDICATORIA

A mi madre, Mary.

FABIO

DEDICATORIA

A mis padres, Hugo y Cecilia.

RODOLFO

La presente investigación se desarrolló con el soporte económico de COLCIENCIAS, dentro del proyecto 11020806386 titulado ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL METODO PREPARATIVO Y PROPIEDADES DE ALGUNOS COLORANTES AZO Y FTALOCIANINAS.

AGRADECIMIENTOS

Al doctor JAIME BERNAL CASTILLO por su asesoría y dirección durante el desarrollo de este trabajo.

A COLCIENCIAS por el financiamiento de este proyecto.

A todos los compañeros que colaboraron de alguna forma para que este trabajo se hiciera realidad.

Durante la vida académica un estudiante tiene profesores, maestros y amigos. Nosotros siempre estaremos agradecidos con nuestros maestros JAIME BERNAL, CARLOS BRICEÑO y ORLANDO AYA, por su decidido apoyo a nuestra labor académica.

A la señora SARA ROMERO por su invaluable ayuda y gran paciencia en el préstamo de materiales.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
SINOPSIS.....	1
1. INTRODUCCION.....	2
1.1 ANILINA.....	2
1.1.1 Obtención a partir de ácido benzoico.....	6
1.1.2 Obtención a partir de ciclohexanona.....	6
1.1.3 Obtención a partir de clorobenceno.....	8
1.1.4 Obtención a partir de fenol.....	10
1.1.5 Obtención a partir de nitrobenceno.....	13
1.1.5.1 Hidrogenación catalítica.....	13
1.1.5.2 Reducción de nitrobenceno por el método de Bechamp.....	16
1.2 ACETANILIDA.....	20
1.2.1 Obtención a partir de nitrobenceno.....	21
1.2.2 Obtención a partir de anilina.....	22
1.2.3 Obtención a partir de fenilmetilcetoxima.....	25
1.2.4 Obtención a partir de azobenceno.....	27
2. MARCO TEORICO.....	29
2.1 ANILINA.....	29
2.1.1 Mecanismo de reacción.....	29
2.1.2 Factores físicos y químicos.....	32
2.2 ACETANILIDA.....	33
3. METODOLOGIA.....	37

	Pág.
3.1 MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO.....	37
3.2 REACTIVOS UTILIZADOS.....	38
3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	39
3.3.1 Anilina.....	40
3.3.1.1 Diseño experimental de Plackett-Burman I....	40
3.3.1.2 Diseño experimental de Plackett-Burman II...	45
3.3.1.3 Reducción de la relación molar hierro:nitrobenceno.....	48
3.3.2 Acetanilida.....	49
3.3.2.1 Procedimiento experimental de la primera parte.....	52
3.3.2.2 Procedimiento de la segunda parte experimental.....	54
4. RESULTADOS Y DISCUSION.....	58
4.1 ANILINA.....	58
4.2 ACETANILIDA.....	67
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	87
BIBLIOGRAFIA.....	90

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO 1. Diseño experimental Plackett-Burman.....	94
ANEXO 2. Análisis de varianza de una entrada.....	136
ANEXO 3. Diseño factorial 2^3	144
ANEXO 4. Higiene industrial.....	151
ANEXO 5. Algunos datos económicos.....	173

LISTA DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1. Niveles de las variables del diseño experimental Plackett-Burman I.....	41
TABLA 2. Matriz del diseño experimental Plackett-Burman I.....	43
TABLA 3. Niveles de las variables del diseño Plackett-Burman II.....	46
TABLA 4. Matriz del diseño Plackett-Burman.....	47
TABLA 5. Niveles de las variables del diseño factorial 2^3	55
TABLA 6. Efecto y significancia de las variables del diseño Plackett-Burman I.....	59
TABLA 7. Efecto y significancia de las variables del diseño Plackett-Burman II.....	61
TABLA 8. Porcentajes de rendimiento para los experimentos tendientes a reducir la relación molar hierro:nitrobenceno.....	64
TABLA 9. Propiedades de la anilina producida, en comparación con las especificaciones para la anilina industrial según la norma ASTM D 3264-86.....	67
TABLA 10. Resultados de contrastar benceno y tolueno como agentes azeotrópicos.....	68
TABLA 11. Azeótropos binarios.....	69
TABLA 12. Análisis de varianza de los rendimientos crudos de acetanilida.....	70
TABLA 13. Resultados de los experimentos realizados dentro del marco de un diseño factorial 2^3 para el rendimiento de los crudos de la acetanilida.....	72

TABLA 14. Análisis de varianza de los rendimientos crudos de acetanilida reportados en la Tabla 13.....	73
TABLA 15. Selección paso a paso. Etapas 0 y 1.....	75
TABLA 16. Selección paso a paso. Etapas 2 y 3.....	76
TABLA 17. Selección paso a paso. Etapas 3 y 4.....	77
TABLA 18. Tablas de análisis de varianza.....	78
TABLA 19. Matriz para un diseño Plackett-Burman con n = 8.....	98
TABLA 20. Formulaciones correspondientes a cada tratamiento del diseño experimental Plackett-Burman I.....	101
TABLA 21. Areas de los picos de los cromatogramas de los tratamientos 1 a 8 del diseño de Plackett-Burman I.....	110
TABLA 22. Efectos y significancia de las variables del diseño Plackett-Burman I.....	111
TABLA 23. Formulaciones correspondientes a cada tratamiento del diseño Plackett-Burman I...	112
TABLA 24. Areas de los picos de los cromatogramas correspondientes a los tratamientos 1 a 8 del segundo diseño de Plackett-Burman.....	121
TABLA 25. Efecto y significancia de las variables del diseño Plackett-Burman II.....	122
TABLA 26. Formulaciones de los experimentos para reducir la relación molar hierro:nitrobenceno.....	123
TABLA 27. Resultados de los experimentos para reducir la relación molar hierro:nitrobenceno.....	123
TABLA 28. Figuras correspondientes a los cromatogramas de cada uno de los experimentos para reducir la relación molar hierro:nitrobenceno.....	132
TABLA 29. Porcentaje teórico de anilina en cada muestra sometida a cromatografía de gases..	133

	Pág.
TABLA 30. Resultados cuantitativos para cada muestra, obtenidos mediante cromatografía de gases..	134
TABLA 31. Tabla de análisis de varianza.....	143
TABLA 32. Matriz de las variables codificadas del diseño factorial 2^3	144
TABLA 33. Niveles de los factores de diseño 2^3	145
TABLA 34. Niveles de las combinaciones para el cálculo de los efectos principales y de sus interacciones.....	147

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1. Rutas de síntesis de la anilina.....	7
FIGURA 2. Diagrama de flujo de la amonólisis de clorobenceno.....	9
FIGURA 3. Diagrama de flujo de la amonólisis del fenol.....	12
FIGURA 4. Diagrama de flujo de la hidrogenación catalítica en fase vapor de nitrobenceno..	14
FIGURA 5. Diagrama de flujo de la reducción de nitrobenceno por el método de Bechamp.....	19
FIGURA 6. Mecanismo de reacción entre la anilina y el ácido acético.....	35
FIGURA 7. Montaje para la reducción de nitrobenceno.	42
FIGURA 8. Montaje para destilación de anilina mediante arrastre con vapor.....	44
FIGURA 9. Trampa de vapor azeotrópico.....	51
FIGURA 10. Montaje para la síntesis de acetanilida en la primera parte experimental.....	53
FIGURA 11. Montaje para la síntesis de acetanilida en la segunda parte experimental.....	57
FIGURA 12. Espectro infrarrojo comparativo entre la anilina producida y una anilina grado análisis.....	65
FIGURA 13. Diagrama de flujo del proceso propuesto para manufactura de anilina.....	66
FIGURA 14. Gráfica de los residuos del modelo lineal para los rendimientos crudos de acetanilida.....	79

	Pág.
FIGURA 15. Valores predichos contra los observados para los rendimientos crudos de acetanilida.....	80
FIGURA 16. Efecto de la interacción tolueno - ácido acético sobre el rendimiento de los crudos de acetanilida.....	82
FIGURA 17. Efecto de la interacción tiempo - ácido acético sobre el rendimiento de los crudos de acetanilida.....	83
FIGURA 18. Espectro infrarrojo comparativo entre la acetanilida obtenida y una acetanilida grado análisis.....	84
FIGURA 19. Diagrama de flujo del proceso propuesto para manufactura de acetanilida.....	86
FIGURA 20. Intervalo de aplicación de cada clase de diseño experimental según el número de variables independientes a estudiar.....	96
FIGURA 21. Cromatograma del experimento 1 del diseño Plackett-Burman I.....	102
FIGURA 22. Cromatograma del experimento 2 del diseño Plackett-Burman I.....	103
FIGURA 23. Cromatograma del tratamiento 3 del diseño Plackett-Burman I.....	104
FIGURA 24. Cromatograma del tratamiento 4 del diseño Plackett-Burman I.....	105
FIGURA 25. Cromatograma del tratamiento 5 del diseño Plackett-Burman I.....	106
FIGURA 26. Cromatograma del tratamiento 6 del diseño Plackett-Burman I.....	107
FIGURA 27. Cromatograma del tratamiento 7 del diseño Plackett-Burman I.....	108
FIGURA 28. Cromatograma del tratamiento 8 del diseño Plackett-Burman I.....	109
FIGURA 29. Cromatograma para el tratamiento 1 del diseño Plackett-Burman II.....	113

	Fág.
FIGURA 30. Cromatograma para el tratamiento 2 del diseño Plackett-Burman II.....	114
FIGURA 31. Cromatograma para el tratamiento 3 del diseño Plackett-Burman II.....	115
FIGURA 32. Cromatograma para el tratamiento 4 del diseño Plackett-Burman II.....	116
FIGURA 33. Cromatograma para el tratamiento 5 del diseño Plackett-Burman II.....	117
FIGURA 34. Cromatograma para el tratamiento 6 del diseño Plackett-Burman II.....	118
FIGURA 35. Cromatograma para el tratamiento 7 del diseño Plackett-Burman II.....	119
FIGURA 36. Cromatograma para el tratamiento 8 del diseño Plackett-Burman II.....	120
FIGURA 37. Cromatograma del patrón de anilina en tolueno.....	125
FIGURA 38. Cromatograma para el experimento 1, relación hierro:nitrobenceno 2,94:1.....	126
FIGURA 39. Cromatograma para el experimento 2, relación hierro:nitrobenceno 2,77:1.....	127
FIGURA 40. Cromatograma del experimento 3, relación hierro:nitrobenceno 2,59:1.....	128
FIGURA 41. Cromatograma del experimento 4, relación hierro:nitrobenceno 2,42:1.....	129
FIGURA 42. Cromatograma de la anilina utilizada en la síntesis de acetanilida.....	130
FIGURA 43. Cromatograma del experimento 4, relación hierro:nitrobenceno 2,42:1.....	131
FIGURA 44. Representación geométrica del diseño factorial para evaluar el rendimiento de los crudos de acetanilida.....	146
FIGURA 45. Volúmenes de importaciones de anilina.....	174
FIGURA 46. Volúmenes de importaciones de colorantes azo y diazo.....	176

SINOPSIS

El presente trabajo propone dos métodos, considerados los más convenientes para la producción en el país, a nivel de microindustria, de anilina y acetanilida. Dichos métodos fueron seleccionados entre los encontrados durante la revisión bibliográfica, teniendo en cuenta factores como: La producción en pequeña escala, la utilización de materia prima nacional y la obtención de un producto con precio competitivo frente al producto importado. Cada método fue desarrollado con base en una metodología de diseño experimental, obteniéndose así un producto con características tales que se ajusta a las normas internacionales de calidad industrial.

1. INTRODUCCION

Para producir reactivos químicos en nuestro país es necesario tener en cuenta el reducido tamaño del mercado nacional, de tal forma que se empleen métodos viables de ser implementados y desarrollados con los recursos de una pequeña empresa, con el fin de realizar un proceso económicamente atractivo, para lograr desarrollar la industria química nacional y así sustituir importaciones.

Este trabajo se refiere específicamente a dos productos químicos, anilina y acetanilida. Para lograr lo anterior es requisito indispensable tener un amplio conocimiento de estos productos y de los diferentes métodos posibles para su obtención.

1.1 ANILINA

La anilina, también conocida como aminobenceno, bencenamida y aceite de anilina, es un líquido aceitoso ligeramente coloreado, de gran importancia en la industria química (15), y en especial en la producción de colorantes, productos farmacéuticos, resinas, perfumes,

herbicidas, fungicidas, poliuretanos, caucho vulcanizado y como solvente orgánico. Se emplea directamente en la síntesis de 166 colorantes y a partir de sus derivados se obtiene una cantidad equivalente de colorantes de gran variedad en cuanto a estructura química y aplicación industrial. La anilina es altamente tóxica cuando se absorbe a través de la piel o cuando se inhala accidentalmente, por lo tanto debe ser manipulada bajo condiciones adecuadas de seguridad (5, 40, 12, 30).

Las aminas pueden ser definidas como derivados de amoníaco, en los cuales uno o más hidrógenos han sido reemplazados por grupos alquil, aril, etc.

Los métodos generalmente utilizados para preparar aminas primarias son los siguientes:

- Reducción de hidroxilamina, nitro y nitroso compuestos, azoxy, azo e hidrazo compuestos.
- Reemplazo de grupos lábiles, tales como nitro, halógeno, hidroxil y ácido sulfónico, mediante reacción con amoníaco o un precursor de amoníaco, tal como úrea.
- Reducción de nitrilos, amidas y oximas.
- Reagrupación intramolecular en (a) hidrazobencenos e

hidroxilaminas, (b) amidas y (c) aminas secundarias y terciarias.

- Hidrólisis de amidas N-sustituídas.

- Aminación directa con hidroxilamina y H_2SO_4 .

De los métodos anteriormente mencionados, los más utilizados por la industria son los cuatro primeros.

Una gran variedad de métodos de reducción han sido usados para preparar aminas, algunos de ellos son:

- Reducción por metal y ácido. Hierro y ácido (método de Bechamp) es el principal ejemplo de esta categoría, aunque otros metales como estaño y zinc han sido empleados. Generalmente se prefiere HCl , pero también han sido utilizados el H_2SO_4 , CH_3COOH y ácido fórmico.

- Reducción por hidrogenación catalítica. Este método involucra el uso de H_2 y un catalizador tal como Ni , Cu , Pt , Pd , etc.

- Reducción por sulfuros. Utilizado principalmente para la reducción parcial de compuestos aromáticos polinitro o nitroaminas y para reducir nitroantraquinonas.

- Reducción por metal y álcali. Usado principalmente para la obtención de azoxy, azo e hidrazo compuestos.
- Reducción electrolítica. No es de aplicación industrial amplia.
- Reducción por hiposulfito de sodio.
- Reducción por hidruros metálicos. Método costoso, por tanto aplicable en síntesis investigativa.

Mediante una selección apropiada del agente reductor y un control cuidadoso del proceso, las reducciones pueden ser detenidas en etapas intermedias para obtener otros productos diferentes de las aminas. Las reducciones con metal y ácido son muy vigorosas y generalmente el producto final es una amina. Cuando se trata nitrobenzeno con zinc y un ácido mineral, el producto resultante es anilina. Cuando se utiliza una solución alcalina, se obtiene hidrazobenceno, y cuando se usa Zn en polvo y agua el producto de reacción es fenilhidroxilamina.

El método industrial dependerá por lo tanto del grado de reducción deseado (producto final que se necesite), de la disponibilidad del material de partida y principalmente de consideraciones económicas.

La reducción de nitrocompuestos involucra la remoción progresiva y reemplazo de los oxígenos del grupo -NO_2 por hidrógenos. Los productos intermedios en la reducción de nitrobenzeno, son obtenidos mediante el control del potencial de reducción del sistema.

En la Figura 1 se presentan algunos de los métodos de obtención de anilina.

1.1.1 Obtención a partir de ácido benzoico. Según la literatura consultada, éste es un método poco aplicado para obtener anilina. De acuerdo con Knoll (25), el ácido benzoico en ácido sulfúrico se mezcla con cloroformo y luego se trata gradualmente a 40°C con una solución de amoníaco en cloroformo; escapan como gases CO_2 y N_2 , y se obtiene anilina como producto final.

1.1.2 Obtención a partir de ciclohexanona. Al igual que para el método anterior, son pocos los reportes que se encuentran en la literatura química sobre esta ruta de síntesis de anilina. Chang y Lang (9) patentaron en 1984 un proceso en el cual la ciclohexanona es tratada a 482°C y 200 psi con amoníaco sobre zeolitas, obteniéndose anilina.

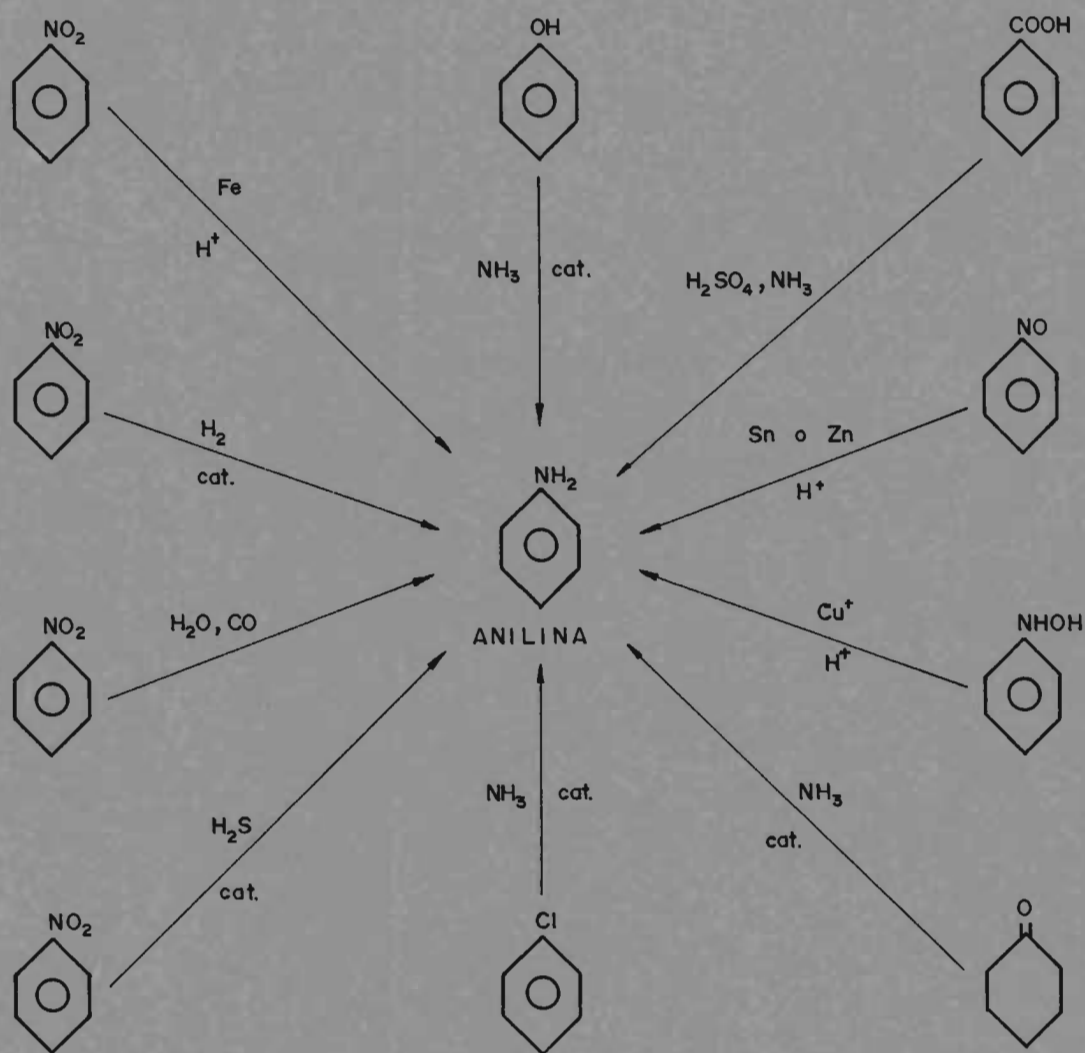
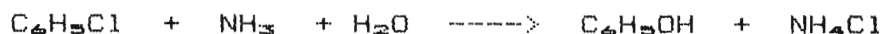


FIGURA I. Rutas de síntesis de anilina.

1.1.3 Obtención a partir de clorobenceno.



La amonólisis de clorobenceno a anilina es un proceso lento a temperaturas por debajo de 160°C, y muy rápido a 210°C, a temperaturas superiores se presenta una marcada tendencia a la descomposición, además el incremento en la presión del sistema hace más difícil mantener su hermeticidad. Un intervalo de temperatura de 200 - 210°C es satisfactorio para la amonólisis del clorobenceno, con una relación molar de 6:1 de amoníaco (28%)/clorobenceno, se obtienen buenos rendimientos y se inhiben reacciones laterales indeseables como la de formación de fenol.



En la Figura 2 se aprecia el diagrama de flujo general para este proceso (14).

Prahl y Wilhelm (35) patentaron un procedimiento industrial que consiste en hacer pasar una mezcla de clorobenceno -amoníaco precalentados a una temperatura de 250 - 450°C, sobre un catalizador que en su mayoría está compuesto de derivados de ácido fosfórico, vanádico, molíbdico y túngstico, con pequeñas cantidades de cobre, níquel, cobalto y hierro, soportados en sílica gel.

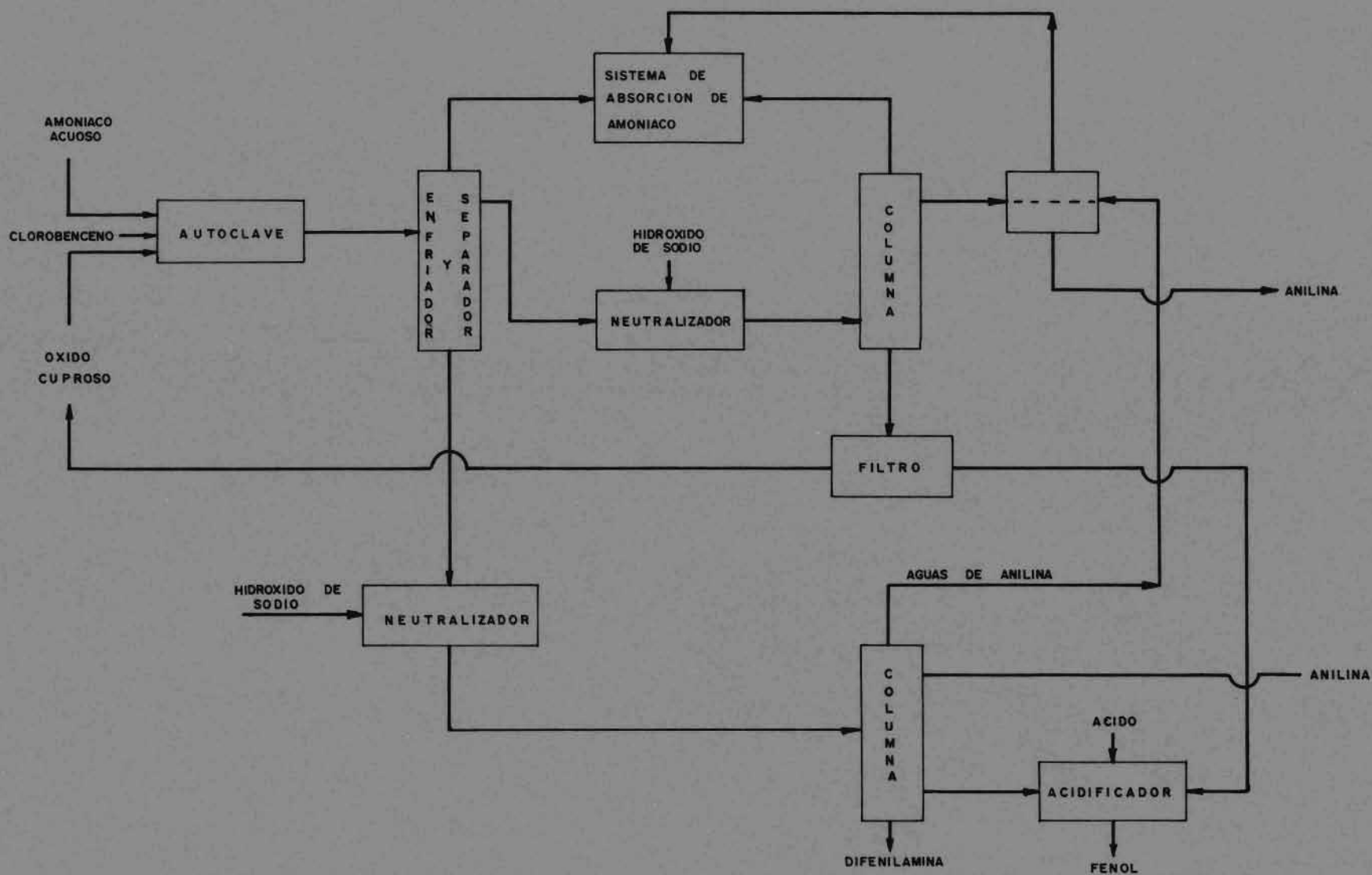


FIGURA 2. Diagrama de flujo para la amonolisis de clorobenceno.

Calcott y Bake (7) desarrollaron un proceso en el cual se obtiene anilina mediante la amonólisis de clorobenceno en fase acuosa, en presencia de sulfato de cobre y pequeñas cantidades de cobre metálico.

Williams Wm. H. (42) patentó para DOW chemical un método para realizar la amonólisis de clorobenceno en donde éste es calentado bajo presión con amoníaco y un hidróxido de metal alcalino, tal como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en presencia de CuSO_4 o Cu_2O .

1.1.4 Obtención a partir de fenol.



El proceso consiste en la amonólisis de fenol en fase vapor, la reacción es reversible y medianamente exotérmica, el desplazamiento del equilibrio es favorecido por una relación alta de amoníaco/fenol y por temperaturas de reacción bajas.

Las reacciones secundarias, tales como la formación de difenilamina y trifenilamina, pueden ser inhibidas utilizando un catalizador selectivo y temperaturas bajas, esto último también limita la disociación del amoníaco.

Las etapas generales del proceso son (15):

- Amonólisis de fenol en fase vapor en un reactor catalítico.
- Remoción del exceso de amoniaco del reactor y su reciclaje dentro de la corriente de alimentación.
- Remoción de agua de los productos de reacción.
- Separación de la anilina y fenol, y reciclaje del fenol en la corriente de alimentación. Ver Figura 3.

Yoshio Ono e Hiroshi Ishida (43) propusieron la aminación de fenol en presencia de H_2 , sobre un catalizador de Pd/Al_2O_3 a una temperatura de $250^\circ C$.

Chang y Lang (8) patentaron para la Mobil Oil Corporation un proceso en el cual el fenol reacciona con amoniaco sobre silicatos de aluminio a $510^\circ C$ para obtener anilina contaminada con difenilamina.

Slaugh Lynn (37) patentó en 1984 un proceso de amonólisis de fenol. éste consiste en calentar fenol con amoniaco sobre AlH_3 a $250 - 550^\circ C$, obteniéndose anilina con algo de difenilamina.

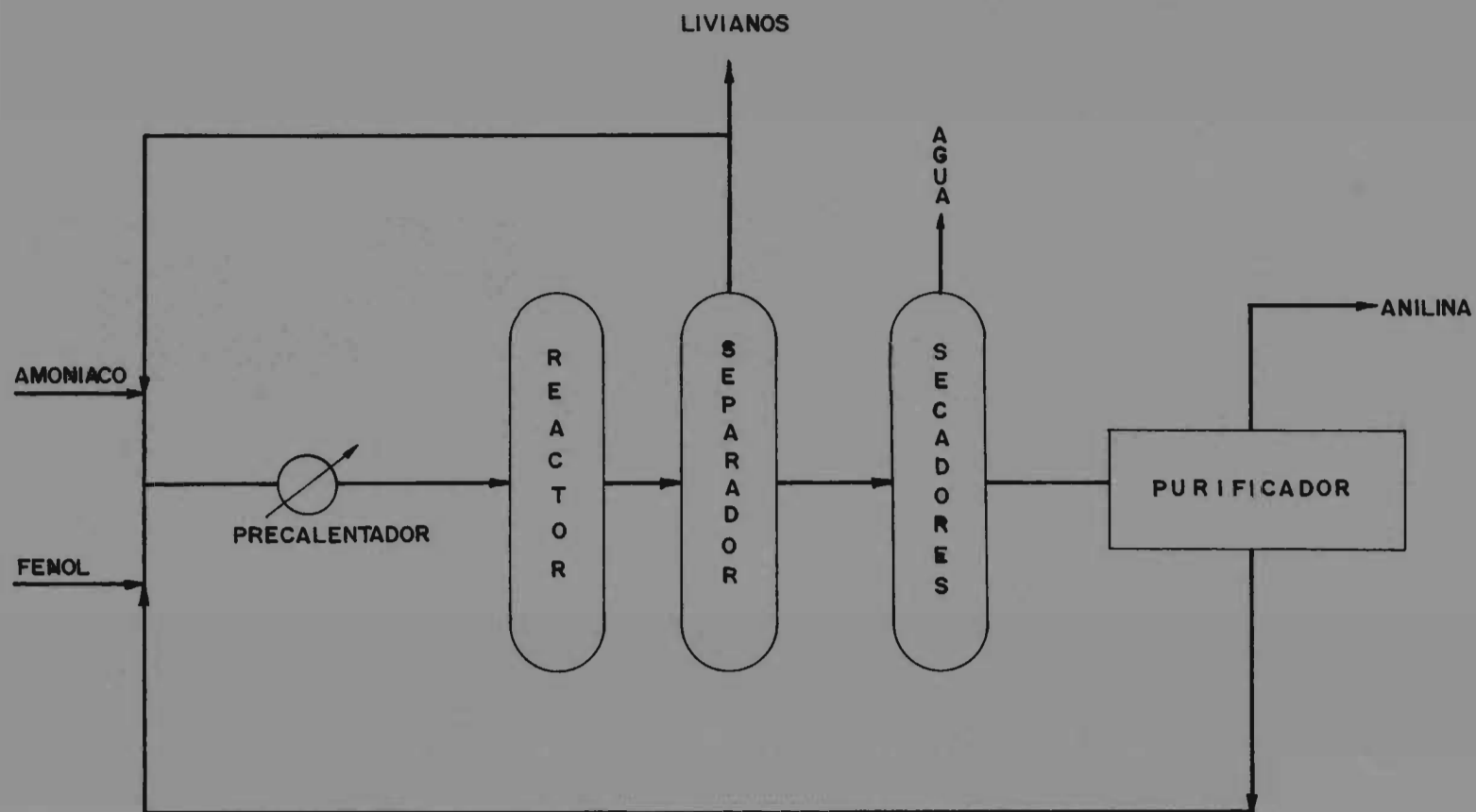


FIGURA 3. Diagrama de flujo para la amonolisis de fenol.

1.1.5 Obtención a partir de nitrobenzeno. La reducción de nitrobenzeno es la ruta tradicional para producir anilina, existiendo diferentes formas de llevar a cabo la reducción.

1.1.5.1 Hidrogenación catalítica. La hidrogenación catalítica de nitrobenzeno en fase vapor es el proceso más utilizado en la industria para obtener anilina; en la Figura 4 se aprecia el diagrama de flujo para este proceso (14).

Este procedimiento fue desarrollado por la I. G. Farbenindustrie (24), la reducción se lleva a cabo a presión reducida (aproximadamente 5 psi) sobre carbonato de cobre reducido e impregnado con silicato de sodio, a una temperatura de 260°C a la entrada del reactor catalítico y 350°C a la salida del mismo. El proceso comienza vaporizando una película descendente de nitrobenzeno en el tubo de un evaporador a través del cual asciende una corriente de H_2 precalentado. El H_2 (libre de CO) y el nitrobenzeno vaporizado pasan luego sobre un catalizador de cobre. La reacción es fuertemente exotérmica y el control de la temperatura se realiza mediante una corriente de H_2 . La capacidad normal de producción de plantas que trabajan con este proceso es de 300 toneladas de anilina por mes, siendo el rendimiento

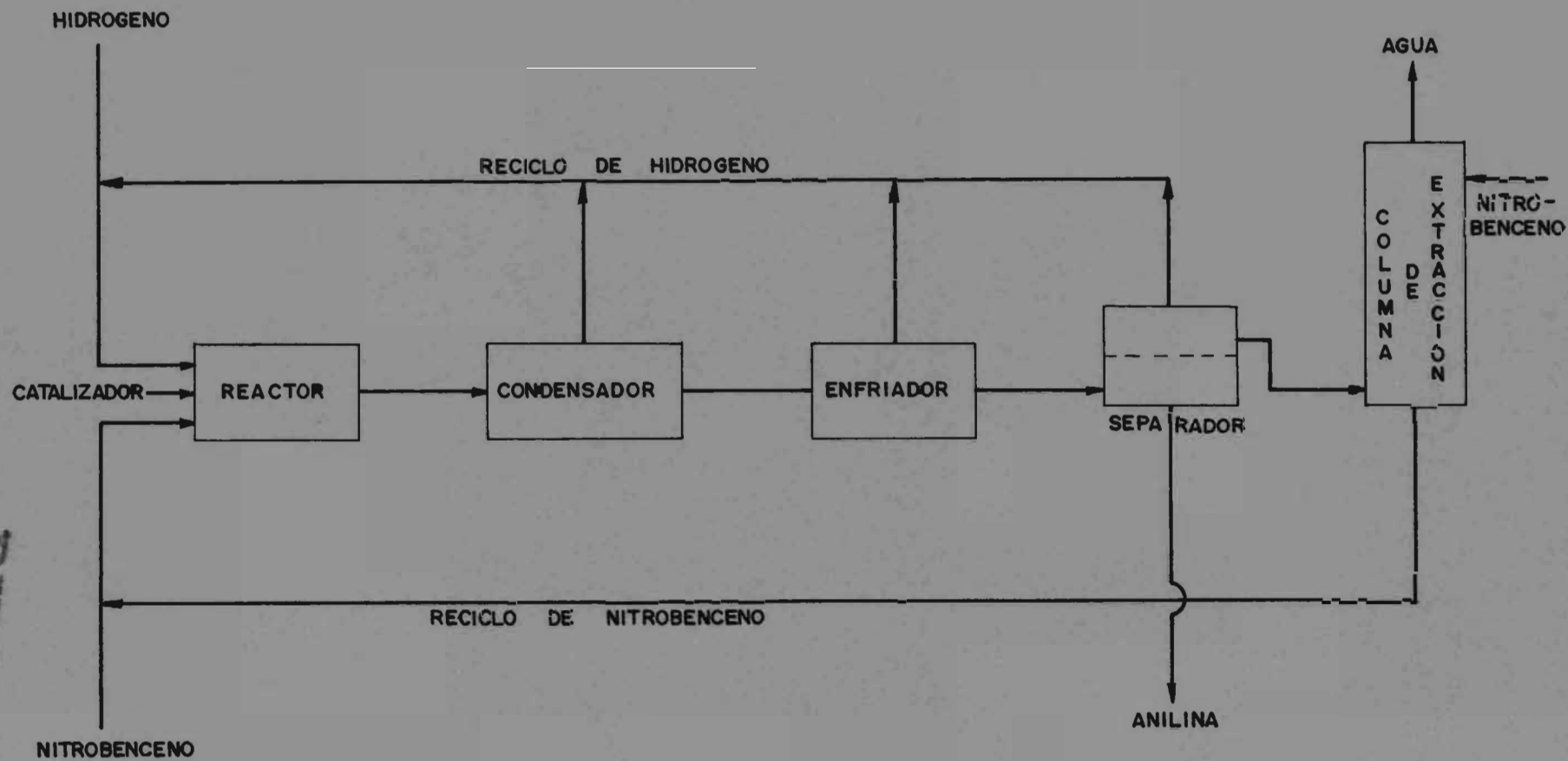


FIGURA 4. Diagrama de flujo para la hidrogenación catalítica en fase vapor de nitrobenzeno.

del 98% (17).

Lambrech, W. (26) patentó en 1981 un proceso de hidrogenación de nitrobenceno a 368 K y 16×10^4 Pa de presión, utilizando un catalizador preparado a partir de sílica gel, Na_2CO_3 y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, obteniéndose un porcentaje de conversión a anilina del 99,3 - 99,5%.

Gel'bshtein (16) reportó la preparación de anilina mediante hidrogenación de benceno sobre un catalizador que contiene Ni 10 - 15, Cu 0,5 - 1,5, óxido de plomo 2 - 3, Al_2O_3 5 - 10 y CeO_2 0,01 - 0,7% en peso, siendo el resto TiO_2 .

Collins Permot y sus colaboradores (10) encontraron que el boruro de níquel a diferencia del Níquel Raney no produce reacciones laterales apreciables durante la hidrogenación de nitrobenceno en fase líquida.

Anilina de alta pureza fue obtenida mediante la hidrogenación de nitrobenceno sobre un catalizador de un metal noble en presencia de hidróxidos alcalinos, carbonatos, bicarbonatos, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (29).

Bota y colaboradores (6) patentaron en 1982 un proceso en el cual nitrobenceno es tratado con H_2 sobre una mezcla de cobre de 49,8%, aluminio 49,8% y níquel 0,4% a 265°C, para

obtener anilina con una conversión mayor del 99%.

Takemura, Onodera y Ouchi (22) hidrogenaron catalíticamente nitrobenceno, usando una mezcla de CO y H₂O en un intervalo de temperatura de 300 - 350°C, utilizando para ello un catalizador de óxido de hierro soportado sobre alúmina.

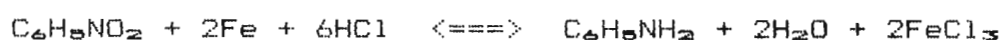
Mestroni (27) obtuvo anilina a partir de nitrobenceno con un rendimiento mayor del 99% utilizando como catalizador complejos de iridio con alcoholes primarios y secundarios, conteniendo olefinas y compuestos de nitrógeno bidentados, tales como Ir(3,4,7,8-tetrametilfenantrolina)(CH₂:CH₂)Cl y KOH en CH₃CHOH.

Stamman y colaboradores (38) hicieron reaccionar nitrobenceno, agua y metano sobre un catalizador de cromita de cobre, conteniendo Ag, estearato de magnesio y Al₂O₃, a 300°C durante 4,5 horas para obtener anilina con un 91% de conversión y 99.9% de selectividad.

Ratcliffe y sus colaboradores (36) obtuvieron anilina con un rendimiento del 97,9%, haciendo pasar una mezcla 8:1 de H₂S-nitrobenceno sobre TiO₂ a 300°C.

1.1.5.2 Reducción de nitrobenceno por el método de

Bechamp. Bechamp (17) descubrió en 1854 que los nitrocompuestos pueden ser reducidos en presencia de hierro y ácido acético. Luego encontró que debido a la acción de las sales ferrosas, era posible utilizar menos ácido y que éste podía ser el clorhídrico, según la ecuación:



En la práctica industrial suele utilizarse menos del 2% de la cantidad de ácido indicada en la ecuación anterior.

La presencia de ácido libre, que fue considerada esencial en los procesos de reducción, se ha podido demostrar que tiene acción catalizadora pero no reactiva. Whol, en 1894, demostró que el nitrobenzeno puede ser reducido con hierro en polvo en soluciones acuosas o alcohólicas, en presencia de cloruro de calcio o magnesio, indicando que la ausencia de ácido es favorable. En 1914, Von Girssewald demostró que el cloruro ferroso puede ser utilizado como catalizador en este tipo de reducciones; el hidroccloruro de anilina, el cloruro de aluminio, el bisulfito de sodio y otras sales de ácidos fuertes pueden también ser utilizadas como agentes catalíticos, la sal actúa como ácido en soluciones acuosas, liberando iones hidrógeno.

En la reducción de Bechamp básicamente actúan cuatro

componentes, el nitrobenzeno, el agua, el ácido clorhídrico y el hierro, por lo tanto los mejores resultados se obtendrán al mantener un íntimo contacto entre estos componentes en la mezcla de reacción, para lo cual es necesario una buena agitación, más aún si se tiene en cuenta que el nitrobenzeno y el agua son inmiscibles.

En la Figura 5 se presenta un diagrama de flujo de este proceso (14).

Además de los métodos para obtener anilina que ya se han mencionado, existen otros procedimientos menos prácticos y utilizados principalmente a nivel de laboratorio, los cuales parten de compuestos tales como nitrobenzeno, fenilhidroxilamina, azobenceno, azoxybenzeno o hidrazobenceno y son sometidos a reducción empleando para ello una variada clase de agentes reductores tales como estaño o zinc en polvo, cobre, lo cual los hace aplicables sólo en casos de obtener pequeñas cantidades de producto y donde los costos no importan (41).

Con base en la literatura recopilada se encontró que el método más viable para alcanzar los objetivos perseguidos en este trabajo es la reducción de nitrobenzeno con hierro según el procedimiento de Bechamp. Este método reúne un conjunto de características favorables tales como:

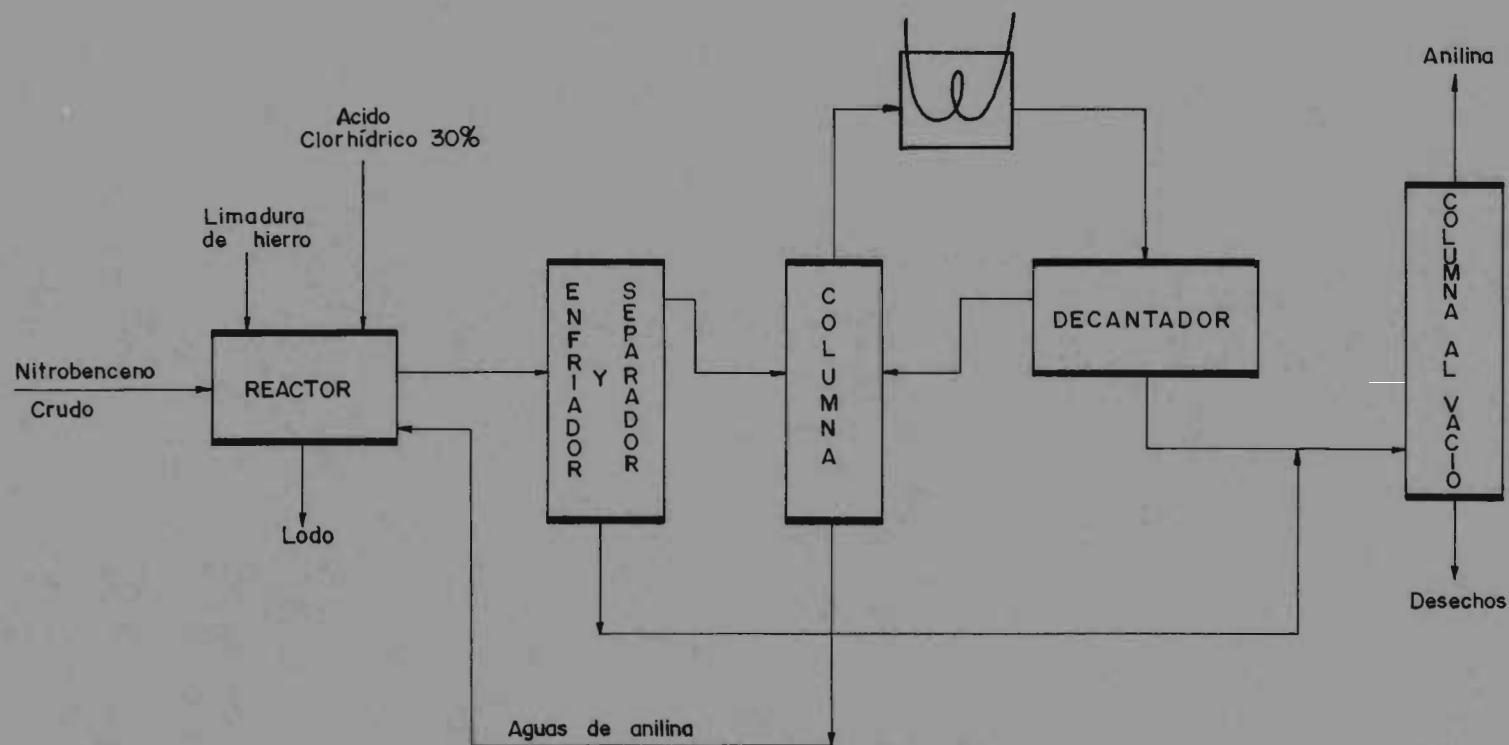


FIGURA 5. Diagrama de flujo para la reducción de nitrobenzeno por el método de Bechamp.

4146

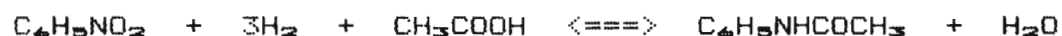
- Se realiza en proceso discontinuo, lo cual está de acuerdo con el pequeño mercado nacional y a su vez permite la utilización de los medios de producción en otros procesos (síntesis de nitrobenzeno y acetanilida).
- A diferencia de otros procesos posibles, este utiliza un catalizador disponible comercialmente y a bajo costo, debido a que es un producto consumido por muchas industrias en el país.
- Ya que el nitrobenzeno se puede obtener satisfactoriamente a partir del benzeno producido en el país, se puede afirmar que este procedimiento emplea materia prima 100% nacional.
- No se requiere equipo sofisticado y todo el que se utiliza se consigue en el país.

1.2 ACETANILIDA

La acetanilida es una materia prima útil en síntesis orgánica, debido a la acción protectora que sobre el grupo amino ejerce el grupo acetilo, el cual se libera fácilmente por hidrólisis. El principal uso dado en nuestro país a la acetanilida, es en la estabilización de agua oxigenada y en la producción de antipiréticos. Hasta

el momento existen más de una veintena de procesos patentados para la manufactura de acetanilida, los cuales pueden ser clasificados de acuerdo a la materia prima empleada en su producción. Existen por ejemplo, métodos que utilizan como punto de partida nitrobenzeno, anilina, acetofenona oxima o azobenceno. Cada uno de estos compuestos representa una ruta de síntesis de una sola etapa para obtener acetanilida. Esta clasificación facilita la discriminación y selección de los procesos patentados, teniendo en cuenta factores tales como la disponibilidad de la materia prima, el equipo necesario para la producción y el tiempo efectivo de la reacción. Las siguientes reacciones describen estas rutas de síntesis, variando, como se verá más adelante; las condiciones, los reactivos y el tiempo empleado entre uno y otro proceso patentado para una misma ruta de síntesis.

1.2.1 Obtención a partir de nitrobenzeno.

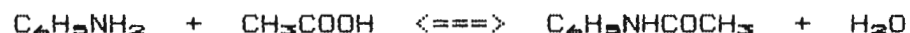


Hacia el año de 1952, el químico japonés Niichiro Kishi (31) patentó un proceso en el cual se hace reaccionar nitrobenzeno con anhídrido acético en presencia de una pequeña cantidad de ácido acético y utilizando Niquel - Raney como catalizador de la reducción de nitrobenzeno con

H₂, la temperatura de reacción se mantiene entre 60 y 80°C. Este proceso rinde acetanilida en un 97% con respecto al cálculo teórico basado en el nitrobenzeno.

En 1965, el inglés Arthur Ibbotson (22) reportó un procedimiento para obtener amidas, en el cual se describe la síntesis de acetanilida a partir de nitrobenzeno, haciéndolo reaccionar con ácido acético, utilizando como catalizador cloro-carbonilrodio y cloruro férrico, con un tiempo de reacción de 10 horas a una temperatura de 150°C, en atmósfera de CO y bajo una presión inicial de 80 atm. Una neutralización posterior con álcalis rinde acetanilida en un 81,2%.

1.2.2 Obtención a partir de anilina.



Los procesos patentados para la manufactura de la acetanilida a partir de la anilina son los más numerosos.

Lindley E. Millis (28) patentó para la DOW Chemical Co., un procedimiento que consiste en hacer reaccionar anilina con ácido acético, el cual es adicionado en el curso de la reacción sobre la anilina caliente, el proceso debe ser llevado a cabo bajo condiciones no oxidantes.

Posteriormente en 1948, Edgar S. Pemberton (32), preparó N-arilacetamidas y en particular acetanilida, haciendo reaccionar ácido acético en exceso con anilina, bajo condiciones de reflujo; lo novedoso de este método es la extracción del agua producida durante la reacción, utilizando benceno, el cual forma un azeótropo a la temperatura de reflujo. El proceso rinde acetanilida en un 99,6% al cabo de 20 $\frac{1}{4}$ horas. Variaciones en la concentración de los reactivos mejora el rendimiento hasta el 99,7% en ocho horas. En 1951 (33), el mismo autor, patentó otro método de manufactura de acetanilida a partir de anilina, trabajando sobre el mismo principio; la extracción del agua del medio de reacción, para promover la producción de acetanilida al desplazar el equilibrio en el sentido deseado. El agente extractor utilizado fue el anhídrido acético, el cual, una vez hidrolizado actúa como agente acetilante de la anilina. Con este método se obtiene acetanilida con un rendimiento del 99,5% al cabo de 21 horas, manteniendo la temperatura entre 130 - 120°C. La utilización del anhídrido acético como agente acilante y deshidratante impulsó la búsqueda de sustancias que actuaran en el medio de reacción en forma similar. Es así como en 1952, Richard Young patentó un proceso de manufacturación de amidas (44) utilizando como agente deshidratante y acilante un anhídrido de un diéster del ácido fosfórico y el ácido fórmico HCO_2 , como el

$\text{RCO}_2\text{P}(\text{OZ})\text{OZ}'$, en donde Z y Z' son radicales esterificantes no funcionales. La reacción se lleva a cabo en un solvente inerte preferiblemente aromático, desde una temperatura de 40°C hasta 115°C durante un periodo de 12 horas.

Siguiendo esta misma línea de trabajo, Geo, W. Anderson (3) patentó un procedimiento, empleando como agente acilante un tetra-alquilpirofosfito de fórmula general $\text{R}'_2\text{POPR}''_2$ en donde R' y R'' son grupos alquilo que tienen menos de cuatro átomos de carbono. Utilizando tolueno como solvente, ácido acético, $\text{Et}_2\text{POPEt}_2$ y anilina, Anderson obtuvo acetanilida.

Una patente británica propiedad de la Cyanamid Co. (2) utiliza tolueno, ácido acético, anilina y $((\text{EtO}_2)\text{P})_2\text{O}$, bajo condiciones de reflujo durante dos horas, obteniéndose acetanilida en un 97,3%.

Geo W. Anderson Y Richard W. Young (4) patentaron un nuevo método de preparación de amidas, que involucra la producción de HCl el cual es rápidamente aceptado por un éster terciario del ácido fosforoso, así, la acetanilida es sintetizada utilizando ácido acético, anilina, EtOPCl_2 y $((\text{EtO})_3\text{P})$.

Una patente de origen Belga (1), propone un método para la

preparación de acetanilida utilizando anhídrido acético disuelto en un solvente inerte seco en presencia de NaHCO_3 en exceso, este último neutraliza el ácido acético luego que el anhídrido acético ha acetilado la anilina.

Uno de los métodos más recientes es el patentado por Eckert Theodor y Khie Ulrich (11), quienes utilizaron un derivado orto acilado del ácido salicílico y sales de trietilamina para acetilar entre otros a la anilina y así obtener acetanilida.

1.2.3 Obtención a partir de la fenilmetilcetoxima.



Los procesos de manufacturación de acetanilida a partir de fenilmetilcetoxima están basados en una reacción conocida como transposición de Beckman, en la cual la oxima se transforma en amida mediante catálisis ácida. Entre los procesos patentados se encuentra el de Melvin L. Huber (20), quien utilizó como catalizador ácido trifluoroacético, en el cual disolvió la fenilmetilcetoxima a una temperatura de 72°C , incrementándose luego hasta 108°C y manteniéndola durante media hora; luego, el exceso de ácido es retirado mediante

destilación a presión reducida y el sólido resultante es recristalizado en metanol y agua. Este proceso rinde acetanilida en 91%.

Milus Hudliky (21) patentó un método en el cual utilizó ácido fluorhídrico seco para inducir el rearreglo de la oxima, obteniendo acetanilida en un 65%. Poco después Milus reportó un proceso donde al igual que Huber, empleó ácido trifluoroacético como catalizador, variando sólo las condiciones de reacción, ya que disuelve la oxima en ácido a una temperatura de -15°C calentando luego la mezcla hasta 90°C , manteniendo esta temperatura durante dos horas. Igualmente el ácido es extraído por destilación al vacío, recristalizando el sólido obtenido con agua.

La transposición de Beckman es una reacción exotérmica; esta característica la hace difícil de controlar, para obviar este inconveniente, el grupo de investigación de la ESSO (13) patentó en 1965 un método de preparación de lactamas que consiste en disolver lentamente la oxima correspondiente en un complejo de SO_3 y un derivado orgánico que contenga un sustrato como el grupo fosforilo o SO_3 , a una temperatura de -30°C , la cual es gradualmente elevada hasta 100°C . Para el caso particular de la acetanilida se utilizó una mezcla de $\text{PO}(\text{Et})_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$ y SO_3 ; este último es adicionado a una temperatura de -2°C ,

luego la mezcla es calentada hasta 25°C agregándose la oxima disuelta en $C_2H_4Cl_2$ a 25°C, a continuación se calienta hasta 80°C, donde se mantiene entre 20 a 30 minutos, este método produce acetanilida en un 83%.

1.2.4 Obtención a partir de azobenceno.



Este método de obtención de acetanilida es poco común, a juzgar por la escasa literatura encontrada; sin embargo se dispone de una patente en la cual sus autores Marl Pfister y Max Tishlet (34) inicialmente disuelven el azobenceno en ácido acético glacial y agregan la solución resultante gota a gota a una mezcla de zinc en polvo, ácido acético y anhídrido acético, con agitación constante a 25 - 30°C durante 2,5 horas y calentando luego hasta 90°C para obtener un rendimiento del 87%.

De lo anterior, es posible determinar cual es el método más conveniente a los intereses del proyecto. Es así como el proceso patentado por Edgar S. Pemberton (32) en 1948, es el más viable si se tiene en cuenta que:

- Requiere como materia prima ácido acético, el cual es producido en el país, y la anilina, para la cual se

presenta una propuesta de manufactura en la primera etapa de este proyecto.

- El proceso de manufactura se realiza en forma discontinua, requiriendo un equipo sencillo que difiere poco del empleado en la manufactura de la anilina.

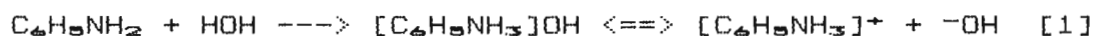
- No presenta problemas de contaminación ambiental, ya que tanto el ácido acético como el benceno o tolueno son reciclados en corridas posteriores.

2. MARCO TEORICO

2.1 ANILINA

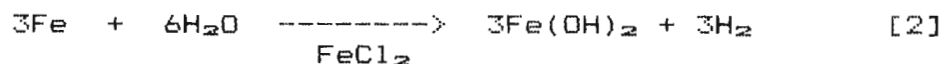
En la reducción de nitrobenzeno mediante el método de Bechamp hay algunos factores fundamentales que se deben tener en cuenta: mecanismo de reacción, cantidad de hierro usado, condición física del hierro, cantidad de agua, cantidad de ácido, agitación, temperatura de reacción y adición de solventes.

2.1.1 Mecanismo de reacción. Las aminas aromáticas, a diferencia de las aminas alifáticas, se disuelven en solventes protonados, por lo tanto son bases más débiles. Para la anilina esto puede ser representado así:

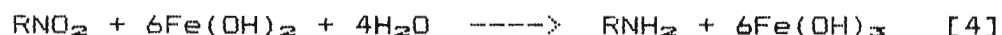


La anilina protonada es así muy ácida y fácilmente hidrolizable. Es esta hidrólisis de la sal de amina la que provee el medio ácido en el cual la reducción de Bechamp tiene lugar.

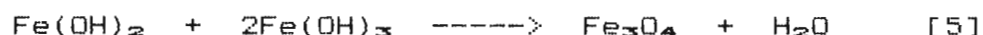
Cuando hierro en polvo y agua se mezclan íntimamente, se desprende hidrógeno; esta reacción se acelera marcadamente cuando la mezcla se calienta en presencia de sales derivadas de ácidos fuertes.



Cuando se adiciona un nitrocompuesto en estos sistemas, el hidrógeno y el hidróxido de hierro participan en el proceso de reducción. Las reacciones básicas pueden ser representadas así:



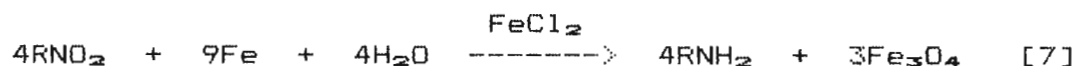
Si la reducción se lleva a cabo en un recipiente de vidrio, se puede observar la formación inicial de un precipitado verdoso característico del hidróxido ferroso, ecuación [3], el cual se torna de color café, lo que indica la presencia de hidróxido férrico, ecuación [4] y finalmente la masa toma un color negro, debido a la formación de Fe_3O_4 (óxido magnético de hierro), el cual es producto de la interacción entre el hidróxido férrico y el ferroso.



La amina hidroclorada producida en la ecuación [3] reacciona nuevamente con hierro y nitrocompuesto.

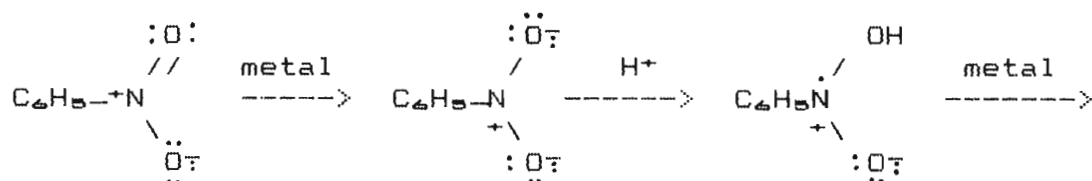


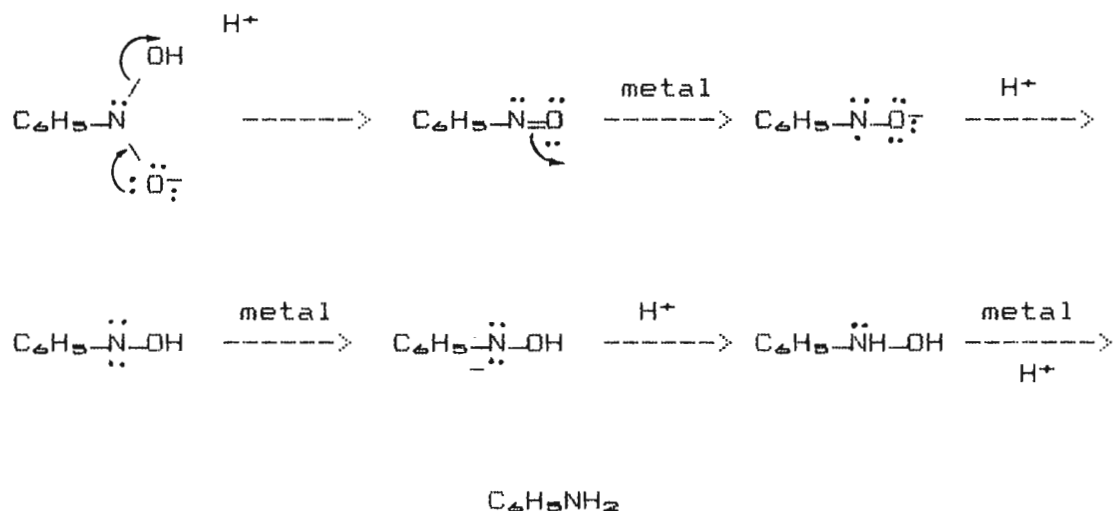
La ecuación 6 muestra el ciclo catalítico completo e indica la función del hierro en la regeneración del catalizador, FeCl_2 y la amina. Por lo tanto el proceso se representa mediante la siguiente ecuación total:



El FeCl_2 no es propiamente un catalizador ya que es continuamente consumido y formado a partir de hierro fresco.

Para la reducción de nitrocompuestos con metal y ácido mineral se propone un mecanismo como el siguiente (19):

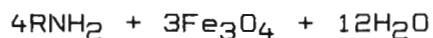
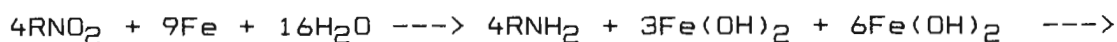




2.1.2 Factores físicos y químicos. En la práctica industrial cuando se llevan a cabo reducciones de nitrocompuestos con hierro y ácido, se utilizan generalmente intervalos de 2,5 - 5,0 moles de hierro por mol de nitrocompuesto. Cuando la viruta de hierro no es muy buena, algunos operadores acostumbran agregar hierro finamente molido para completar la reducción.

La velocidad de reducción depende en gran parte de la porosidad y el tamaño del hierro, así como de su homogeneidad.

Consideraciones teóricas indican que es deseable utilizar 4 - 5 moles de agua por mol de nitrocompuesto, esta aproximación se basa en el hecho de que el hierro es convertido primero a hidróxido ferroso y luego a hidróxido férrico y finalmente en óxido ferrosoférrico.



La cantidad de agua también influye en la agitación de la mezcla y en la conservación del calor producido durante la reacción.

La reducción de Bechamp requiere la presencia de una pequeña cantidad de ion ferroso, el cual actúa como catalizador. Generalmente se utilizan 0,05 - 0,2 equivalentes de ácido, siendo los más usados el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico.

En este trabajo se propone el uso de urea como un posible agente catalítico, tal aporte fue realizado por el director de este proyecto. Durante la alimentación y reducción de una carga de 1200 libras de nitrobenzeno se generan 2293000 Btu, de los cuales 488000 Btu se generan durante la reducción (17).

2.2 ACETANILIDA

La reacción entre anilina y el ácido acético es una reacción típica de sustitución nucleofílica, en donde el grupo -OH del ácido acético es remplazado por el grupo

-NH₂ de la anilina, con la salida simultánea de una molécula de agua, mediante un mecanismo en donde el ácido acético puede autocatalizar la reacción, como se aprecia en la Figura 6.

Esta reacción es reversible, debido a que en solución ácida el ion hidrógeno se une al oxígeno carbonílico del grupo amida, con lo cual la molécula es más vulnerable al ataque del agua, que es un reactivo débilmente nucleofílico. Es por tanto deseable, evitar que el agua producida durante la reacción impida que ésta se lleve a cabo totalmente en el sentido deseado, es decir, la formación de acetanilida. Con este fin se utiliza benceno, el cual forma un azeótropo con el agua a la temperatura de reacción. Así, la reacción de hidrólisis de la acetanilida queda bastante impedida, pues el agua a medida que es producida, es extraída del medio de reacción por el benceno. Por otro lado, es conveniente promover la reacción de acetilación de la anilina utilizando ácido acético en exceso, lo cual garantiza que la anilina sea consumida en su mayor parte en la formación de acetanilida, compitiendo eficazmente con la reacción inversa de hidrólisis y con la reacción simultánea de oxidación irreversible de la anilina, la cual sin embargo, puede ser controlada mediante la adición de pequeñas cantidades de zinc en polvo y/o llevando a cabo la

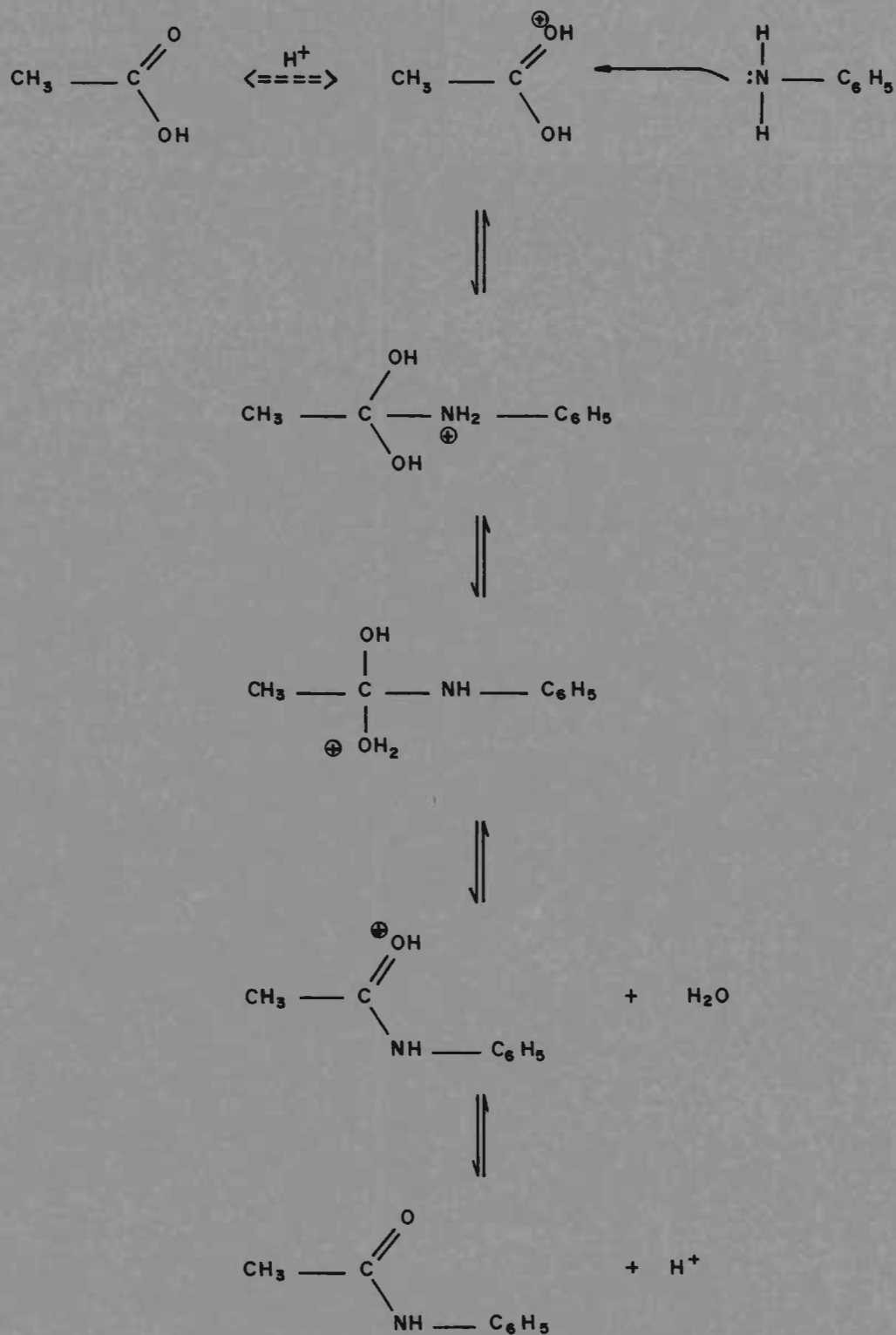


FIGURA 6. Mecanismo de reacción entre la anilina y el ácido acético.

reacción en atmósfera no oxidante (nitrógeno seco).

3. METODOLOGIA

3.1 MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO

Durante el desarrollo del presente trabajo se utilizaron los siguientes materiales y equipos:

- Balón de fondo redondo, de dos litros y con tres bocas esmeriladas.
- Balón de fondo redondo, de 250 ml y con tres bocas esmeriladas.
- Balón de fondo redondo, de 500 ml y con tres bocas esmeriladas.
- Embudo de adición de 250 ml.
- Embudo de separación de dos litros.
- Cabeza de destilación.
- Condensador de bolas de 40 cm de longitud.
- Condensador recto de 40 cm de longitud.
- Reóstatos (transformador variable).
- Reducciones, con uniones esmeriladas.
- Alargadera al vacío.
- Baño de aceite con control de temperatura.
- Termómetro.

- Trampa de azeótropo (diseño especial).
- Tubo desecador.
- Sistema de agitación hermético.
- Agitador mecánico.
- Balanza Ainsworth.
- Balanza de brazo marca Ohaus.
- Generador de vapor marca Electric stereoclave 25X
- Espectrofotómetro infrarrojo, marca Perkin Elmer.
- Cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer, modelo 900.
- Espectrómetro de masas, marca Finnigan Mat modelo 1020.
- Refractómetro marca Schmidt Haensch 17452.
- Picnómetro de 10 ml con termómetro.
- Probetas.
- Tamices.

3.2 REACTIVOS UTILIZADOS

Todos los reactivos que se enumeran a continuación, a excepción del zinc en polvo y la úrea, son de calidad comercial:

- Nitrobenceno¹.
- Viruta de hierro.
- Acido clorhídrico, 30%.

¹El nitrobenceno fue obtenido en el laboratorio mediante nitración de benceno comercial con un rendimiento del 98% y una pureza del 97%. Este nitrobenceno se utilizó crudo, con una acidez de 0,25%.

- Tolueno
- Benceno.
- Anilina.
- Acido acético del 98%.
- Cloruro de sodio.
- Urea.
- Hidróxido de sodio.
- Emulsificante.
- Zinc en polvo.

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La aplicación de métodos estadísticos en el diseño y análisis de experimentos ha demostrado ser una herramienta útil que permite obtener una mayor información sobre relaciones causa - efecto en un menor número de experimentos, en aquellos casos donde se precisa cualificar o cuantificar la influencia que ejercen (dentro de un intervalo acotado por dos niveles) ciertas variables denominadas independientes sobre la variable dependiente. La metodología del diseño experimental es de gran utilidad si se suma a un buen conocimiento sobre el problema en cuestión, la economía en tiempo, recursos y esfuerzos justifica plenamente el desarrollo de diseños experimentales en el presente trabajo.

3.3.1 Anilina. Con base en la revisión bibliográfica que se llevó a cabo y teniendo en cuenta los objetivos de este trabajo, se planteó inicialmente un diseño experimental Plackett-Burman (23) para realizar un primer tamizado de las variables que influyen en el proceso.

3.3.1.1 Diseño experimental de Plackett-Burman I. El diseño experimental de Plackett-Burman es un caso especial de diseño factorial fraccionado saturado, en el cual se pueden investigar $(n-1)$ variables realizando n experimentos. Este diseño tiene un gran potencial de tamizado en procesos con un gran número de variables (≥ 5).

De acuerdo con los niveles de las variables que aparecen en la Tabla 1, la matriz de diseño queda como se muestra en la Tabla 2.

Las cantidades correspondientes para cada tratamiento se encuentran en el Anexo 1.

El procedimiento en todos los tratamientos fue el siguiente:

En un balón de fondo redondo de 250 ml con tres bocas esmeriladas, el cual está sumergido en un baño de aceite con control de temperatura, se introduce la viruta de

TABLA 1. Niveles de las variables del diseño experimental Plackett-Burman I.

Variables	Nivel	
	Inferior (-)	Superior (+)
1. Relación molar Fe:nitrobenceno	2:1	4:1
2. Tamaño del hierro (ϕ)	$\leq 0,5$ mm	$0,5 \leq \phi \leq 1$ mm
3. Relación molar agua:nitrobenceno	3,2:1	4,8:1
4. Relación molar HCl:nitrobenceno	0,07:1	0,14:1
5. <u>Dummy</u>	----	----
6. Relación molar úrea:nitrobenceno	0,019:1	0,14:1
7. <u>Dummy</u>	----	----

hierro, luego se agrega la úrea, el agua y finalmente el ácido clorhídrico al 30%. En una de las bocas laterales del balón se coloca un condensador de bolas y en la restante un embudo de adición de 250 ml, el cual contiene 35,8 ml de nitrobenceno crudo, ver Figura 7. Después de homogenizar la mezcla del balón mediante agitación (100 - 120 rpm) durante aproximadamente tres minutos, se comienza a adicionar el nitrobenceno en alícuotas de dos mililitros, durante aproximadamente una hora, tiempo durante el cual se mantiene el baño de aceite a $70 \pm 10^\circ\text{C}$. Una vez adicionado todo el nitrobenceno se lleva la mezcla

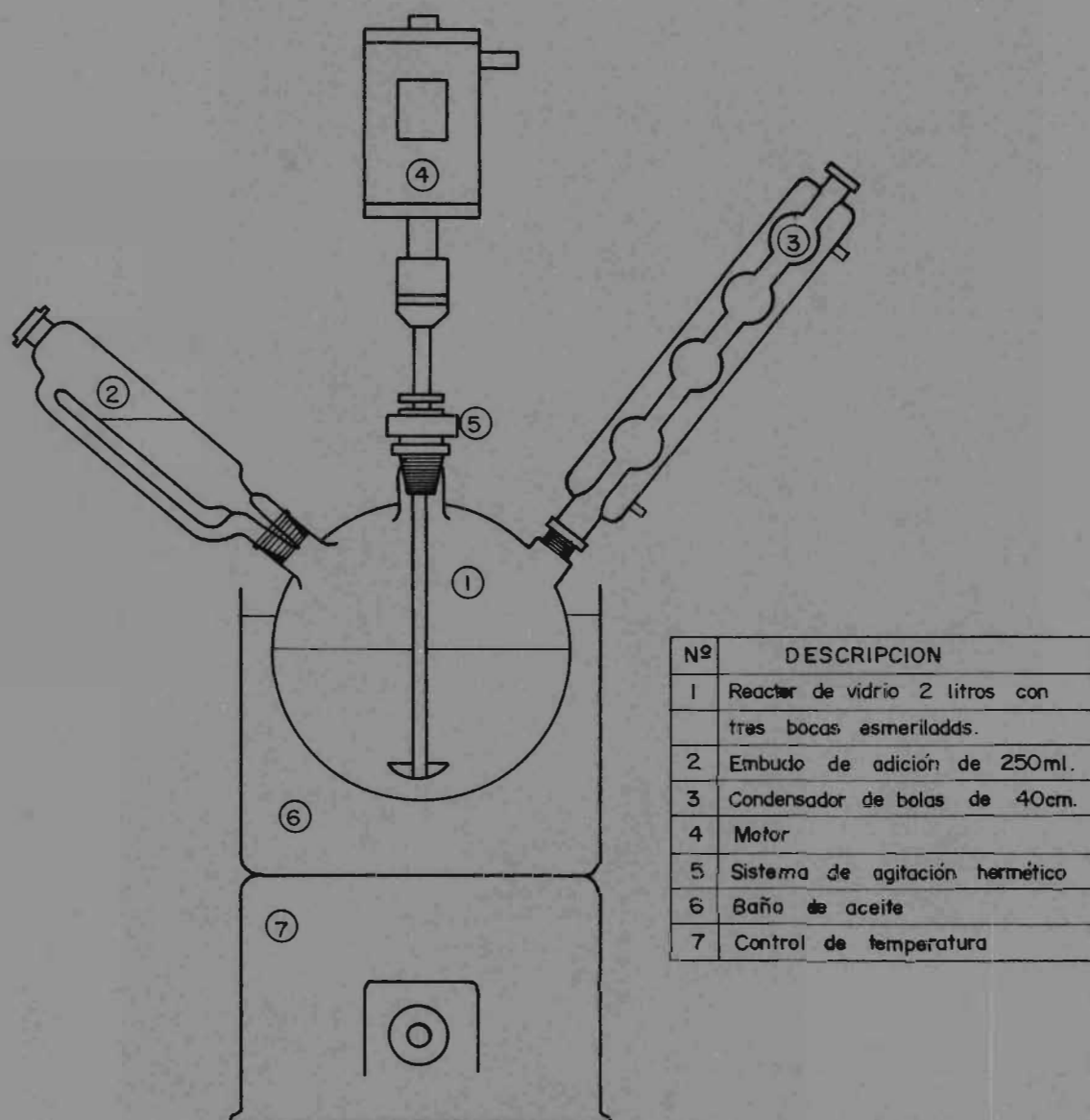


FIGURA 7. Montaje para la reducción de nitrobenceno.

TABLA 2. Matriz de diseño experimental Placket-Burman I*.

No. tratamiento	Orden	Variables independientes							Respuesta
		1	2	3	4	5	6	7	
1	8	+	+	+	-	+	-	-	84.86
2	2	+	+	-	+	-	-	+	60.63
3	4	+	-	+	-	-	+	+	77.13
4	5	-	+	-	-	+	+	+	77.59
5	7	+	-	-	+	+	+	-	81.85
6	1	-	-	+	+	+	-	+	60.42
7	3	-	+	+	+	-	+	-	68.83
8	6	-	-	-	-	-	-	-	55.95

* El signo (+) indica que la variable está en el nivel superior y el signo (-) que está en el nivel inferior.

de reacción a condiciones de reflujo durante 1,5 horas a $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Al cabo de este tiempo se neutraliza la masa con 14 ml de solución al 50% de NaOH, el cual se adiciona a través del condensador.

A continuación se adapta el montaje para llevar a cabo la destilación de la anilina producida, mediante arrastre de vapor, como se aprecia en la Figura 8.

El vapor fue obtenido de un generador Electric stereoclave 25x a 105°C , con una presión manométrica de aproximadamente 1,02 atm (15 psi). Durante el proceso de

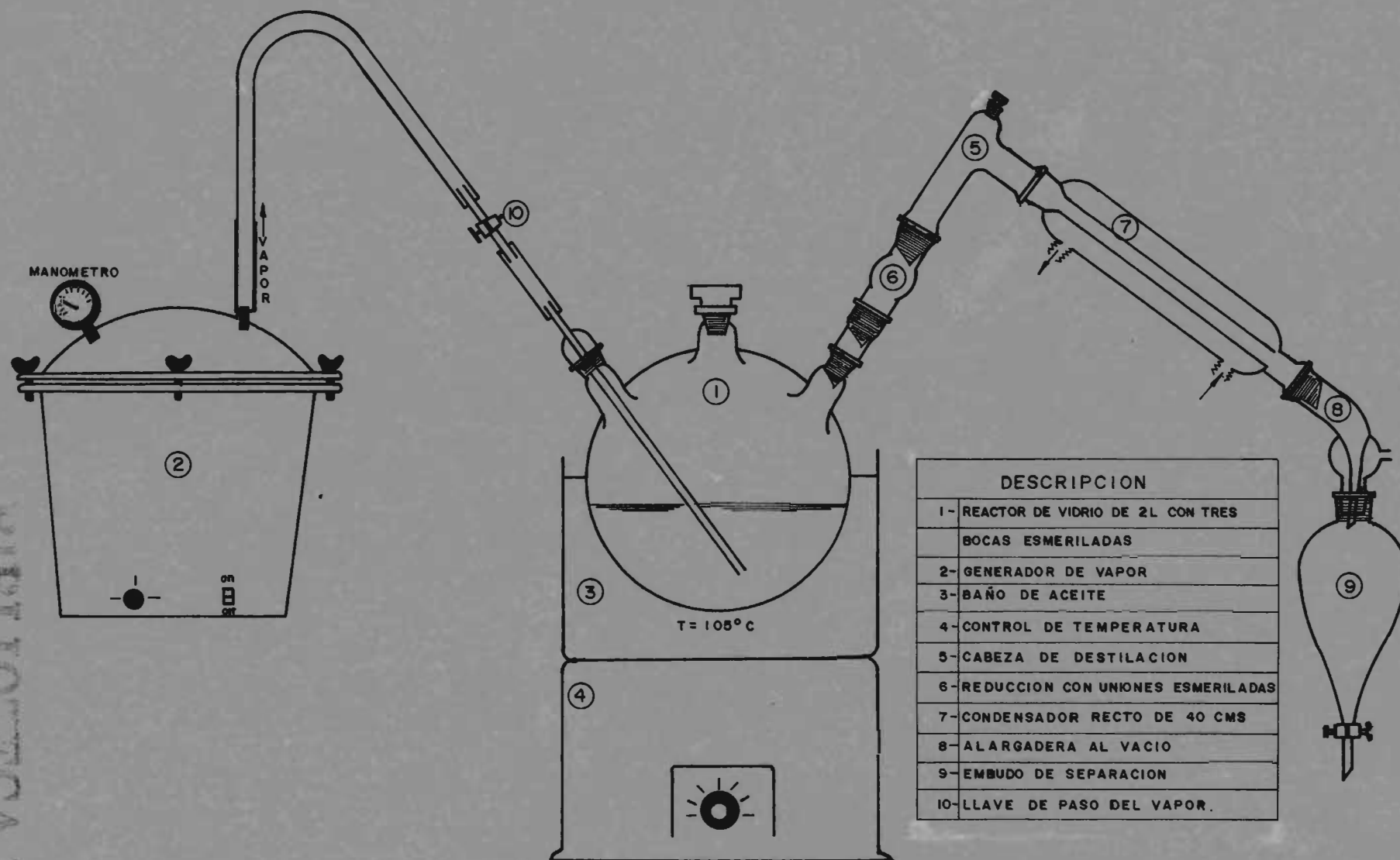


FIGURA 8. Montaje para destilación de anilina mediante arrastre con vapor.

arrastre se mantiene la temperatura del baño de aceite en 100°C para evitar que el vapor se condense dentro del balón. El condensado es recibido en un embudo de separación de dos litros. El arrastre se mantiene hasta que en el condensador no haya evidencia de la presencia de anilina, esto es, aproximadamente una hora.

El contenido del embudo se somete a un proceso salting out con NaCl , la capa orgánica superior se separa y se deposita sobre hojuelas de NaOH en recipientes color ámbar.

Esta capa orgánica seca queda así lista para determinar densidad, punto de ebullición y hacer análisis cromatográfico.

Los cálculos que determinan los efectos de las variables se encuentran en el Anexo 1.

3.3.1.2 Diseño experimental Plackett-Burman II. Con base en los resultados del diseño Plackett-Burman I se seleccionaron las variables y se encerró más el intervalo de prueba de los niveles de las que resultaron significativas. Las variables estudiadas en el diseño de Plackett-Burman II, así como los niveles de prueba respectivos se encuentran en la Tabla 3.

De acuerdo con la Tabla 3, la matriz de diseño queda como se muestra en la Tabla 4.

Las cantidades correspondientes a cada tratamiento se encuentran en el Anexo 1.

El procedimiento para todos los tratamientos es básicamente el mismo que aparece en el numeral 3.3.1.1, las únicas variantes son:

TABLA 3. Niveles de las variables del diseño experimental Plackett-Burman II.

Variables	Nivel	
	Inferior (-)	Superior (+)
1. Relación molar Fe:nitrobenceno	3.32:1	4:1
2. Emulsificante	Sin	0,6 g
3. <u>Dummy</u>	----	----
4. Relación molar HCl:nitrobenceno	0,1:1	0,3:1
5. <u>Dummy</u>	----	----
6. Relación molar úrea:nitrobenceno	Sin	0,14:1
7. <u>Dummy</u>	----	----

- Se utilizó un balón de fondo redondo de 500 ml con tres bocas esmeriladas.
- El nivel de agua se mantuvo constante, con una relación molar agua:nitrobenceno de 7,24:1 (60 ml de agua).
- En todos los tratamientos se cargan 71,6 ml de nitrobenceno crudo.
- En los tratamientos que utilizan emulsificante, la emulsión se prepara mezclando 0,6 g de emulsificante, el nitrobenceno y 30 de los 60 ml de agua.

TABLA 4. Matriz de diseño experimental Placket-Burman II.

No. tratamiento	Orden	Variables independientes							Respuesta
		1	2	3	4	5	6	7	
1	8	+	+	+	-	+	-	-	100
2	2	+	+	-	+	-	-	+	99.5
3	4	+	-	+	-	-	+	+	99.8
4	5	-	+	-	-	+	+	+	100
5	7	+	-	-	+	+	+	-	99.8
6	1	-	-	+	+	+	-	+	99.7
7	3	-	+	+	+	-	+	-	99.6
8	6	-	-	-	-	-	-	-	99.5

- El tiempo de adición del nitrobenceno es de dos horas.
- El tiempo de reflujo es de una hora.
- El tiempo de arrastre con vapor es de 1,5 horas.

3.3.1.3 Reducción de la relación molar hierro:nitrobenceno. Hechos los diseños Plackett-Burman I y II se encontró que el único problema era que la masa de óxidos de hierro que queda en el balón de reacción después de destilar la anilina por arrastre de vapor, luego de filtrar y secar, presentaba posteriormente indicios de oxidación debido a la presencia de hierro que queda sin reaccionar.

Con el fin de reducir al máximo la relación molar hierro-nitrobenceno, sin disminuir la conversión de anilina, se llevaron a cabo los siguientes experimentos, hasta lograr una torta de óxidos de hierro que no presenta deterioro con el tiempo, lo cual posibilita su comercialización como pigmento.

Experimento No.1 Relación molar hierro:nitrobenceno 2,94:1
Experimento No.2 Relación molar hierro:nitrobenceno 2,77:1
Experimento No.3 Relación molar hierro:nitrobenceno 2,59:1
Experimento No.4 Relación molar hierro:nitrobenceno 2,42:1
Experimento No.5 Relación molar hierro:nitrobenceno 2,24:1

Todos los experimentos se llevaron acabo de acuerdo con el procedimiento del diseño Plackett-Burman I, numeral 3.3.1.1. Las únicas diferencias con respecto a dicho procedimiento son:

- Tamaño de la viruta de hierro : ≤ 1 mm
- Tiempo de adición del nitrobenceno : 70 min.
- Tiempo de reflujo : 30 min.
- Tiempo de arrastre de vapor : 70 min.

Las cantidades de materias tomadas para cada uno de los cinco experimentos, así como el análisis de los resultados se encuentran en anexo 1.

3.3.2 Acetanilida. La manufactura de acetanilida se dividió en dos partes experimentales, la primera consta de cuatro experimentos de tal manera que fuese posible determinar mediante una tabla Anova, si al sustituir el benceno por el tolueno como agente extractor de agua, el rendimiento de la reacción sufría alguna alteración. El cambio obedeció a consideraciones de higiene industrial, pues es bien sabido que el benceno es un agente carcinógeno potencialmente más peligroso que el tolueno. Ver Anexo 4.

La segunda parte experimental intentó establecer mediante la metodología de un diseño de experimentos del tipo factorial 2^3 , cuáles son las variables que afectan significativamente el rendimiento de los crudos de acetanilida producidos en cada experimento.

Para poder llevar a cabo los experimentos mencionados, fue necesario diseñar y construir una trampa para el vapor azeotrópico, tal y como se aprecia en la Figura 9, la trampa se incertó en una de las bocas del balón donde se lleva a cabo la reacción, preferiblemente la central. Luego, en su parte superior se instaló un condensador de reflujo, al cual se unió un tubo secador de aire, que contenía cloruro de calcio soportado en lana de vidrio, esto con el fin de evitar la entrada de aire húmedo durante el proceso. Una vez iniciada la reacción y alcanzada la temperatura de reflujo, el vapor azeotrópico ascendió por el tubo (1) central, saliendo por los orificios A y B. El vapor se condensó en la parte inferior del refrigerante, rompiéndose así el azeótropo, formando en la base de la trampa dos capas, una superior orgánica y una inferior acuosa. A medida que el volumen de las capas aumentaba debido al aporte del condensado, la capa orgánica regresaba, al medio de reacción a través del orificio A. En la base de la trampa se depositó un lecho salino que facilitó el rompimiento del azeótropo y formación de las dos capas.

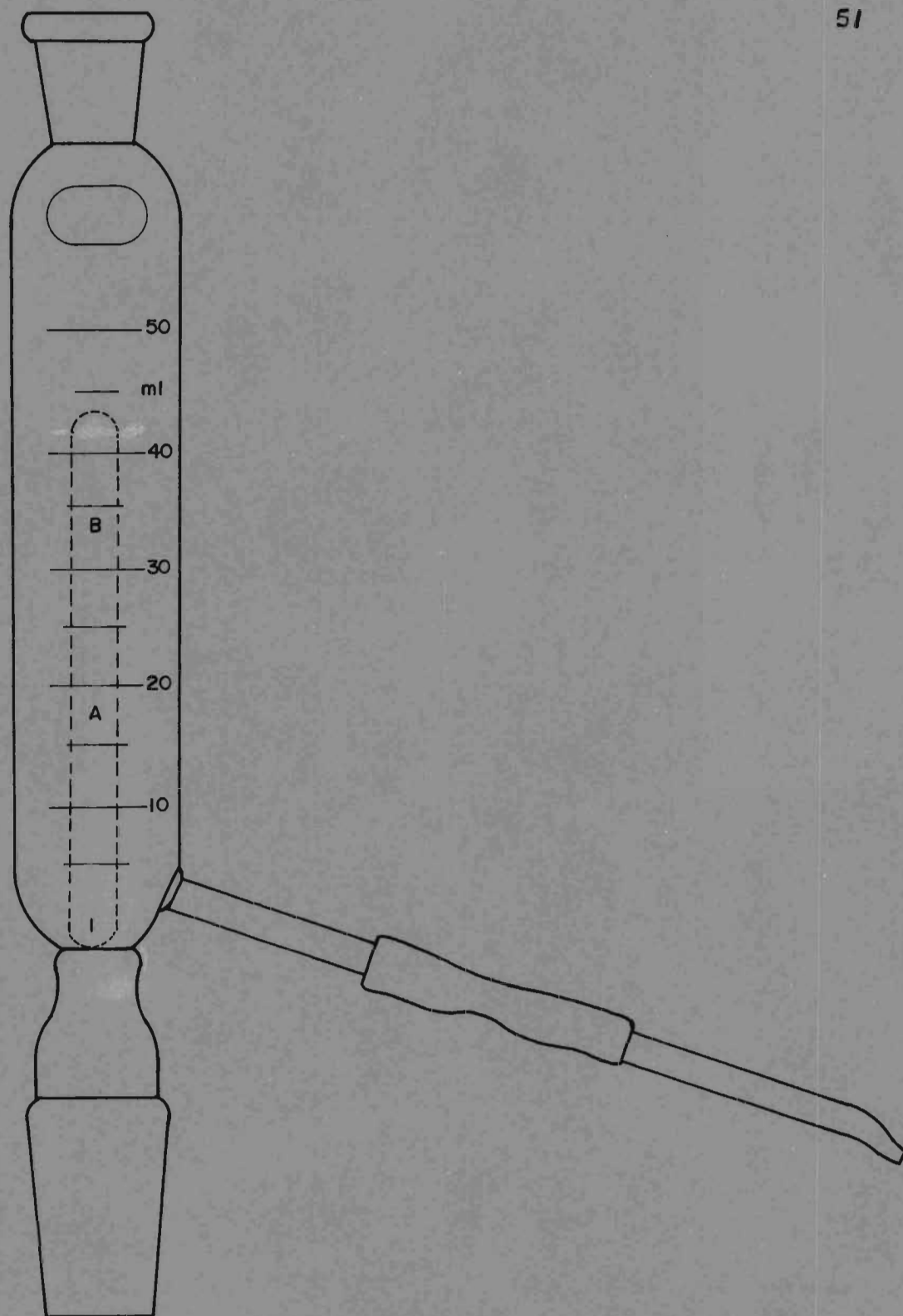


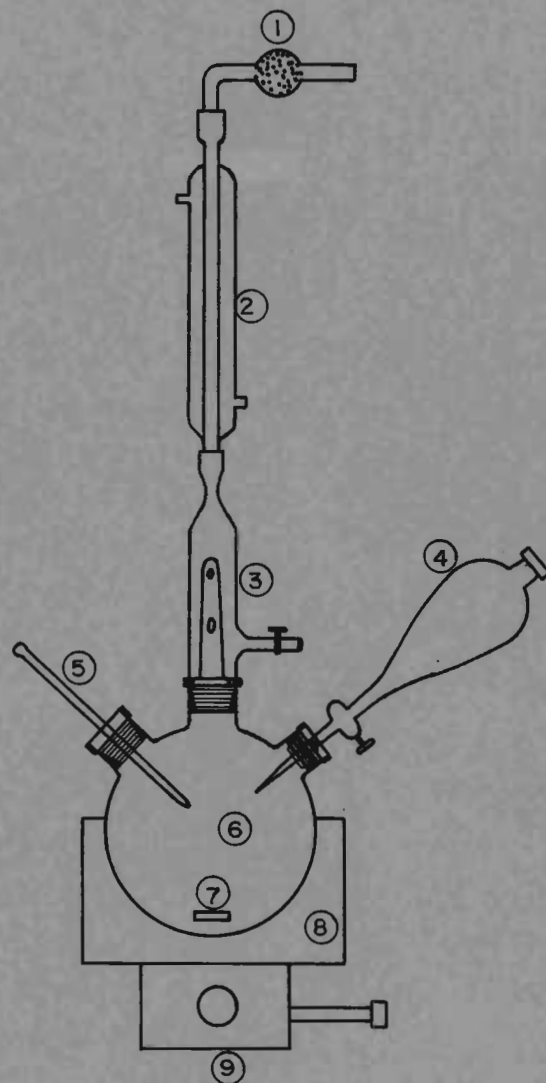
FIGURA 9. Trampa del vapor azeotrópico.

3.3.2.1 Procedimiento experimental de la primera parte. En un balón de fondo redondo de 250 ml de capacidad, provisto de tres bocas y soportado por una manta de calentamiento, ver Figura 10, se introdujo un magneto de 2,5 cm, se adicionó una mol de anilina calidad analítica (93,12 g, 91.2 ml), 0,85 mol de ácido acético (50,95 g, 48,57 ml) calidad analítica, $7,65 \times 10^{-3}$ mol de zinc en polvo y 0,94 mol de tolueno, calidad analítica.

En la boca central del balón se colocó la trampa de vapor azeotrópico, en una de las bocas laterales se adaptó un termómetro cuyo bulbo quedaba aproximadamente a unos dos centímetros de la superficie de la mezcla de reacción. En la boca restante se colocó un embudo de adición, el cual contenía 0,364 mol de ácido acético (21,83 g, 20.81 ml), los cuales se adicionaron durante las ocho horas de reacción. La temperatura del vapor azeotrópico se mantuvo a $120 \pm 5^{\circ}\text{C}$, elevándola hasta $190 \pm 5^{\circ}\text{C}$ media hora antes de completarse el tiempo total de reacción, esto con el fin de volatilizar todo el tolueno, ácido acético y agua que pudiese contener la masa de reacción.

Después de dejar enfriar el contenido del balón a 120°C , se traspasó el material fundido a un vaso de precipitado previamente pesado. Este fundido o acetanilida cruda, se

BIBLIOTECA UIS



DESCRIPCION	
1	Tubo de secado de gases
2	Condensador de reflujo
3	Trampa de los vapores azeotrópicos
4	Embudo de adición
5	Termómetro
6	Balón de reacción
7	Magneto
8	Manta de calentamiento
9	Agitador magnético

FIGURA 10. Montaje para síntesis de acetanilida en la primera parte experimental.

pesó junto con los residuos contenidos en el balón, tomándose el valor como rendimiento de acetanilida.

Se realizó duplicado de este experimento y se llevaron a cabo dos más en los cuales se remplazó el tolueno por benceno (0,11 mol, 8,74 g, 10 ml). La capa acuosa desalojada periódicamente de la trampa, se acumuló en una probeta de 100 ml y sobre ella se adicionó toda la capa orgánica extraída en la última parte de cada experimento.

Los datos de cada experimento se consignan en el Anexo 2 y son analizados posteriormente.

3.3.2.2 Procedimiento de la segunda parte experimental. Luego de realizar los experimentos descritos en el numeral anterior y habiendo encontrado que el uso del tolueno como agente extractor no altera significativamente el rendimiento de los crudos de acetanilida, se dió paso a la segunda serie de experimentos, enmarcados dentro de una metodología de diseño factorial completo 2^3 . Los niveles de los factores escogidos, expresados en la Tabla 5 se adaptan al procedimiento experimental enunciado en el numeral 3.3.2.1, con las siguientes variantes:

- La anilina utilizada fue sintetizada en nuestro laboratorio, siguiendo el procedimiento que demostró ser el más idóneo en la obtención de un producto de gran

TABLA 5. Niveles de las variables de los doce experimentos corridos en la segunda parte experimental.

Variables			
Tolueno	Acido acético	Tiempo	Experimento
[ml]	[% en exceso]	[horas]	
Niveles	40	8	1
		6	2

	25	8	3
		6	4

	40	8	5
		6	6

	25	8	7
		6	8

	32,5	7,5	9
		7,5	10

	32,5	7,5	11
		7,5	12

calidad.

- El tolueno empleado como agente extractor de agua fue suministrado por ECOPETROL.
- Se utilizó ácido acético del 98% calidad comercial, producido en el país por Monómeros Colombo-Venezolanos.
- La agitación mecánica se prefirió a la magnética.

El montaje empleado se ilustra en la Figura 11.

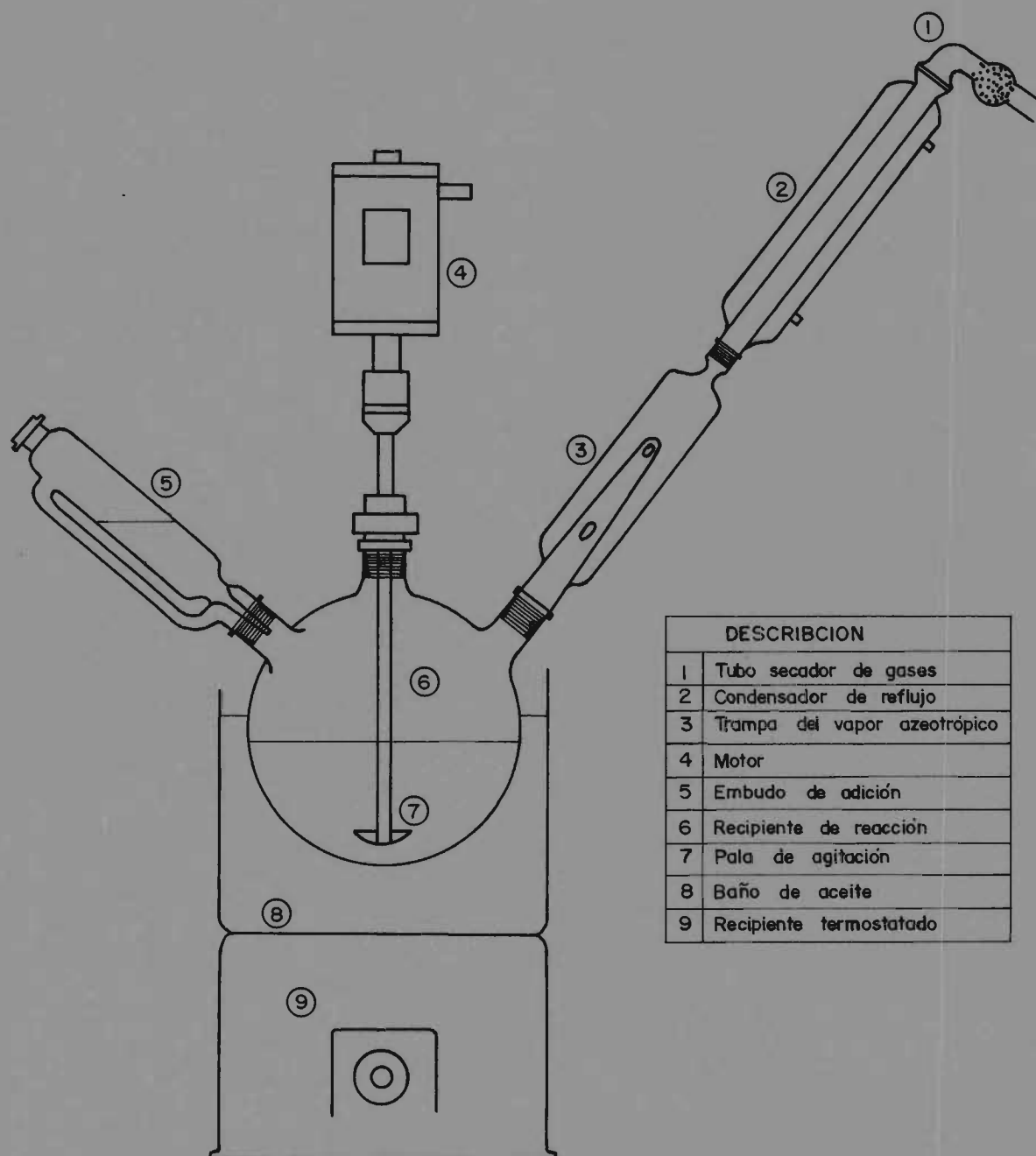


FIGURA II. Montaje para la síntesis de acetanilida en la segunda parte experimental.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 ANILINA

De acuerdo a la metodología que se planteó en el numeral 3.3.1, el diseño de Plackett-Burman I generó los siguientes niveles de significancia para las variables estudiadas. Los cálculos se realizaron siguiendo el procedimiento expuesto en el Anexo 1.

Según los datos de la Tabla 6, las variables uno y seis presentan un nivel de significancia que sobresale ligeramente del ruido experimental, representado por las variables dummy 5 y 7. El apreciable error estándar que se presenta puede atribuirse a las interacciones entre las variables reales, las cuales son despreciadas por este tipo de diseño. Aún así, es posible sacar en claro que:

- El nivel bajo de la relación molar hierro:nitrobenceno resulta insuficiente para la reducción total del nitrobenceno, lo cual se aprecia en el color anaranjado del producto final (18).

TABLA 6. Efecto y significancia de las variables del diseño Plackett-Burman I.

Variable	Efecto	Significancia	Nivel de significancia
1. Relación molar hierro:nitrobenceno	11.15	1.53	80
2. Tamaño del hierro	3.41	0.47	60
3. Relación molar agua:nitrobenceno	4.53	0.62	70
4. Relación molar HCl:nitrobenceno	-6.68	0.92	75
5. <u>Dummy</u>	9.82	1.35	80
6. Relación molar úrea:nitrobenceno	11.61	1.59	80
7. <u>Dummy</u>	-3.20	0.44	60

Varianza :	53.34		
Error estándar :	7.30		

- La úrea presenta un efecto positivo sobresaliente.
- La cantidad de agua no es significativa dentro de los niveles escogidos, al perderse su efecto dentro del error experimental; por tanto, y con el fin de facilitar la agitación de la mezcla de reacción, dicha cantidad puede llevarse a un valor más alto y tomarlo como constante para los próximos tratamientos.
- El tamaño de la partículas de hierro, acordado en los

niveles del diseño, no presenta un efecto significativo en el rendimiento de la anilina; por este motivo, se tomó el nivel superior del tamaño de partícula (≤ 1 mm) como una variable que se convierte en constante para el siguiente diseño experimental, disminuyendo así el sobre costo que implica tamizar el hierro que originalmente contiene sólo un 20% de partículas con el tamaño requerido en el nivel inferior, contra un 70% de partículas con el tamaño requerido por el nivel superior. De esta manera, se hace un mayor uso de la viruta de hierro proveniente del proceso de torneear las piezas trabajadas en la industria metalmeccánica.

- El efecto de la cantidad de ácido no tiene mucha significancia dentro de los niveles especificados. Por lo tanto se tomó como variable a estudiarse en el siguiente diseño experimental.

De acuerdo con los resultados anteriores y siguiendo la metodología planteada, el siguiente paso fue desarrollar un segundo diseño de Plackett-Burman.

Los efectos y significancias de cada una de las variables estudiadas en el diseño de Plackett-Burman II se presentan en la Tabla 7.

TABLA 7. Efecto y significancia de las variables del diseño Plackett-Burman II.

Variable	Efecto	Significancia	Nivel de significancia
1. Relación molar hierro:nitrobenceno	0.08	0.52	60-70
2. Emulsificante	0.075	0.488	60-70
3. <u>Dummy</u>	0.115	0.748	70-75
4. Relación molar HCl:nitrobenceno	-0.175	-1.138	80-90
5. <u>Dummy</u>	0.24	1.56	80-90
6. Relación molar úrea:nitrobenceno	0.165	1.073	80-90
7. <u>Dummy</u>	0.10	0.006	

Varianza :	0.0236		
Error estándar :	0.1554		

En este diseño experimental prácticamente se llegó a una situación donde los niveles de los factores están dentro de un intervalo que favorece notablemente la reducción de nitrobenceno, a juzgar por la ausencia de picos diferentes al de la anilina en los cromatogramas corridos para cada experimento. Dicho sea de paso que los porcentajes referidos en las tablas *3 y *6 del Anexo 1 no deben interpretarse erróneamente como pureza, rendimiento o grado de conversión de la anilina o del proceso respectivo de reducción, es sólo un porcentaje relativo del pico de

la anilina en cada cromatograma.

De los resultados de la Tabla 7 es posible concluir que:

- La pérdida de significancia de la relación molar hierro:nitrobenceno se debe a que el intervalo definido es relativamente estrecho. El nivel superior de esta variable está en exceso con respecto a la estequiometría de la reacción y este exceso no afecta significativamente el rendimiento del proceso. El nivel inferior está ligeramente por encima de la relación estequiométrica hierro:nitrobenceno; es pues este nivel inferior el punto alrededor del cual se sitúa la cantidad justa de hierro para que produzca una reducción completa del nitrobenceno, al tiempo que una torta de óxidos de hierro que no presente deterioro como resultado de la presencia de hierro elemental.
- Emulsificar el nitrobenceno y el agua aparentemente no tiene, como variable, significancia apreciable en la respuesta escogida. Sin embargo, la observación cuidadosa de cada experimento, reveló que las "cochadas" emulsificadas eran sensiblemente más reactivas y requerían menos tiempo de reflujo efectivo, dentro del tiempo total.
- El ácido clorhídrico en exceso revela un efecto

negativo muy ligero con respecto al primer diseño, posiblemente debido al bloqueo de la úrea como agente catalítico, la cual demostró tener un efecto significativo en ambos diseños.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los diseños Plackett-Burman I y II, se puede afirmar que la anilina así obtenida hasta ese momento, es de buena calidad. Sin embargo, la cantidad de viruta de hierro utilizada para llevar a cabo la reducción era excesiva, lo cual se comprobaba debido a la presencia en la torta final de óxidos de hierro de viruta de hierro sin reaccionar.

De los cinco experimentos llevados a cabo con el fin de reducir la relación molar hierro:nitrobenceno, se obtuvieron los resultados que aparecen en la Tabla 8, de acuerdo con los cálculos consignados en el Anexo 1.

El procedimiento experimental seguido en cada uno de los cinco experimentos es el que se menciona en el numeral 3.3.1.3.

El experimento No. 5, relación molar hierro:nitrobenceno 2,24:1, no se terminó debido a que el producto de destilación presentaba nitrobenceno sin reaccionar, debido a la deficiencia de hierro, lo cual se apreciaba en el color anaranjado del líquido destilado (18).

TABLA 8. Porcentajes de rendimientos para los experimentos tendientes a reducir la relación molar hierro:nitrobenceno.

Experimento	Relación molar hierro:nitrobenceno	Rendimiento [%]
1	2.94:1	86
2	2.77:1	90
3	2.59:1	90.6
4	2.42:1	90.5
5	2.24:1	----

Así, la menor relación molar hierro:nitrobenceno que permite llevar a cabo una reducción completa del nitrobenceno es 2,42:1. Siguiendo el procedimiento experimental del numeral 3.3.1.3 y utilizando una relación molar hierro:nitrobenceno de 2,42:1 se obtiene anilina con las propiedades que se consignan en la Tabla 9.

El espectro infrarrojo de la anilina producida, en comparación con el espectro infrarrojo de una anilina calidad análisis, aparece en la Figura 12. El diagrama de flujo del proceso propuesto para producir anilina aparece en la Figura 13.

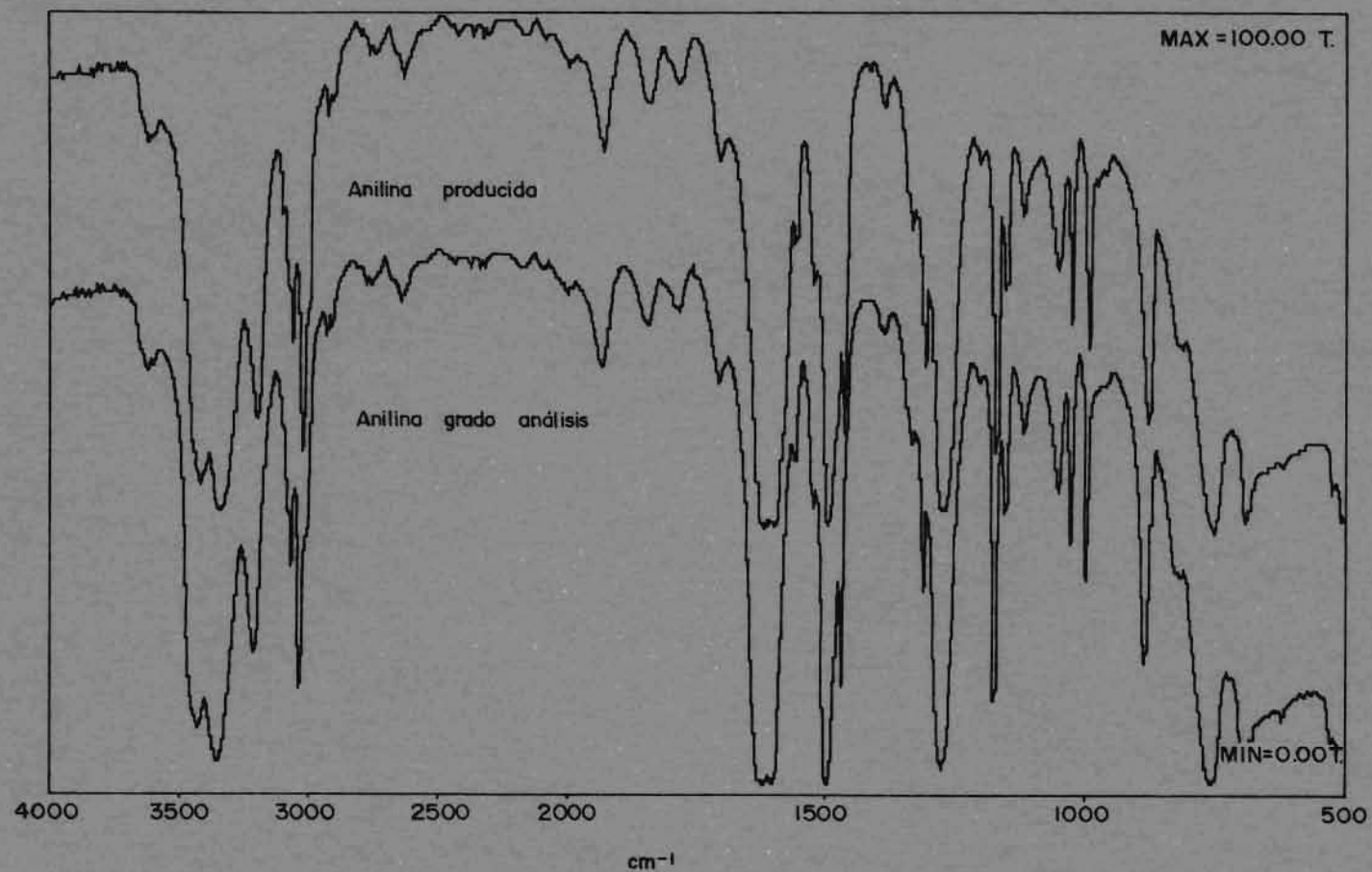


FIGURA 12. Espectro I. R. comparativo entre la anilina producida y una anilina grado análisis.

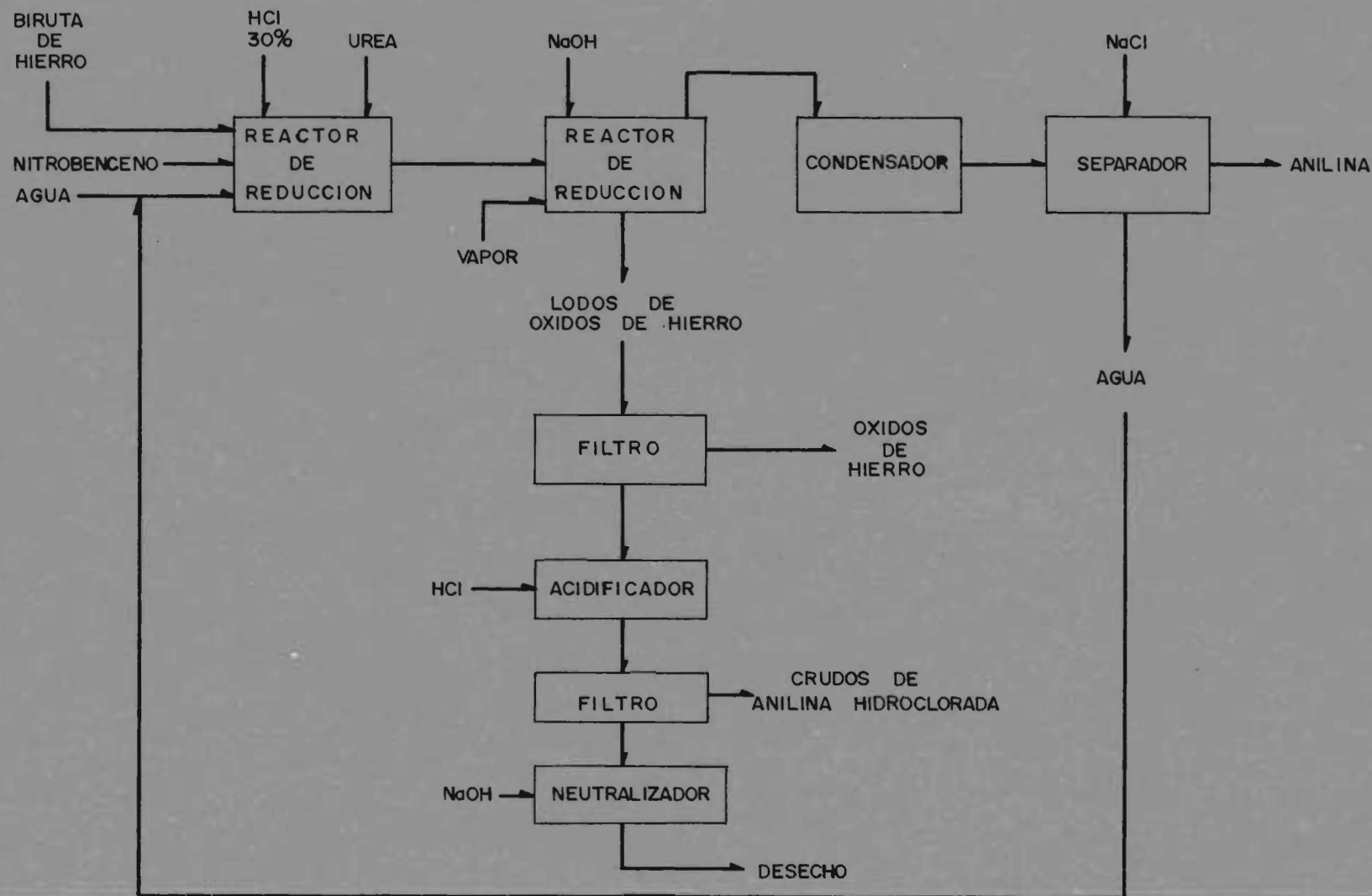


FIGURA 13. Diagrama de flujo del proceso propuesto para manufactura de anilina.

TABLA 9. Propiedades de la anilina producida, en comparación con las especificadas para la anilina industrial según la norma ASTM D 3264-86.

Propiedad	Anilina producida	Norma ASTM D 3264-86*
Densidad [g/ml]	1,04	1,02 - 1,024
Punto de ebullición	182	184,2
Índice de refracción, 25°C	1,5910	

* Norma ASTM que establece las características que debe cumplir la anilina calidad industrial.

4.2 ACETANILIDA

Los experimentos realizados de acuerdo a las indicaciones expuestas en el numeral 3.3.2.1 generaron los datos consignados en la Tabla 10.

Los porcentajes de volumen relativo de la Tabla 10 se calculan a partir del total que suma la capa acuosa y orgánica al ir siendo acumuladas en una probeta graduada durante el desarrollo de cada experimento. La interfase entre las dos fases marcaba su diferencia en volúmenes, la cual se expresa en la Tabla 10 como porcentaje en volumen relativo al total acumulado. De estos datos es posible observar mínimas diferencias entre los experimentos que

TABLA 10. Resultados de contrastar benceno y tolueno como agentes azeotrópico.

Experimento No.	Volumen relativo [%]	Densidad [g/ml]	Indice de refracción 24°C	Rendimiento crudo
1-T	O 16.2		1.491	96.0%
	A 83.8	1.100	1.382	
2-T	O 15.8		1.491	94.7%
	A 84.2	1.105	1.385	
3-B	O 14.3		1.494	96.4%
	A 85.7	1.107	1.382	
4-B	O 15.8		1.491	96.1%
	A 84.2	1.101	1.386	

utilizaron tolueno o benceno como agente extractor de agua del medio de reacción, además, de los datos de la Tabla 11, es posible ver como la diferencia entre los volúmenes de las capas da razón de una eficiencia apreciable del proceso de extracción de agua y del ácido acético en exceso.

Los azeótropos benceno - agua y tolueno - agua, se rompen a temperaturas inferiores a su punto de ebullición, mientras los sistemas benceno - ácido acético y tolueno - ácido acético no lo hacen. Estas propiedades, aseguran

4146

TABLA 11. Azeótropos binarios.

Azeótropo	PE [°C]	PE Azeótropo [°C]	Porcentaje en el azeótropo [%]
Benceno	80	69.4	91.9
Agua	100		8.9

Tolueno	110.6	85	79.8
Agua	100		20.2

Benceno	80	80.1	98.0
AcOH	118.1		2.0

Tolueno	110.6	105.4	72.0
AcOH	118.1		28.0

que parte del ácido acético extraído por el benceno y el tolueno, regrese al medio de reacción disuelto en el agente extractor. Por otro lado, al estar la capa acuosa saturada de cloruro de sodio, se asegura que la concentración en equilibrio del ácido acético entre las dos capas, favorezca a la capa orgánica.

Con los datos de la última columna de la Tabla 11 se

BIBLIOTECA UIS

TABLA 12. Análisis de varianza de los rendimientos crudos de acetanilida*

HIPOTESIS NULA : No existe diferencia significativa en el rendimiento de los crudos de acetanilida al utilizar benceno o tolueno como agentes extractores de agua del medio de reacción.

HIPOTESIS ALTERNA : Existe diferencia significativa en el rendimiento de los crudos de acetanilida al utilizar benceno o tolueno como agentes extractores de agua del medio de reacción.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F (1,2,...)
Entre tratamientos:	1	0.4424	0.4424	0.9365
Dentro de tratamiento:	2	0.9447	0.4723	
Total	3	1.3871	0.4623	

* Los datos de la tabla fueron obtenidos de acuerdo al procedimiento expresado en el Anexo 2.

determina, de acuerdo al análisis de varianza de la Tabla 12, que al sustituir el benceno por el Tolueno como agente extractor de agua, el rendimiento de los crudos de acetanilida no sufre una alteración significativa.

Al no existir diferencia significativa en el rendimiento de los crudos de acetanilida que pudiese atribuirse al uso de benceno o tolueno como agente extractor de agua del

medio de reacción, se propone utilizar el tolueno en lugar del benceno, por tener este último un valor de TLV (Ver anexo 4) mucho menor al del tolueno.

La segunda serie de experimentos realizados para determinar el efecto de los niveles de las variables escogidas sobre los rendimientos de los crudos de acetanilida, generó los datos de la Tabla 13.

Procesando estos datos de acuerdo a lo indicado en el Anexo 3, se obtienen los efectos y niveles de significancia para cada variable y sus interacciones, ver Tabla 14.

De la Tabla 14 es posible adelantar las siguientes conclusiones:

- El efecto negativo pero poco significativo de la variable tolueno, puede explicarse debido a la mayor extracción de ácido acético que éste realiza a medida que su nivel aumenta, ya que una vez condensado el vapor azeotrópico tolueno - ácido acético, parte del ácido pasa a la fase acuosa la cual al ser retirada periódicamente de la trampa, disminuye ligeramente el exceso de ácido acético en el medio de reacción.

- El efecto positivo del exceso de ácido acético se puede

TABLA 13. Resultados de los experimentos realizados dentro del marco de un diseño factorial 2^3 para el rendimiento de los crudos de acetanilida.

Variables independientes	Tolueno (A) [ml]	Acido acético (B) [% exceso]	Tiempo (C) [horas]	Rendimiento crudo [%]	Experimento No.
10	40		8	99.30	1
			6	88.20	2
	25		8	96.40	3
			6	91.00	4
	40		8	102.10	5
			6	95.40	6
5	25		8	95.40	7
			6	94.00	8
	32.5		7.5	92.72	9
			7.5	94.60	10
	32.5		7.5	94.10	11
			7.5	98.90	12

TABLA 14. Análisis de varianza de los rendimientos crudos de acetanilida reportados en la Tabla 13.

Fuente de variación	Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F
Tolueno (A)	- 3	18.00	1	18.00	2.57
AcOH (B)	2.1	8.82	1	8.82	1.26
Tiempo (C)	6.15	75.645	1	75.64	10.78
AB	-2	8.00	1	8.00	1.14
AC	2	8.00	1	8.00	1.14
BC	2.75	15.13	1	15.13	2.16
ABC	0.1	0.02	1	0.02	0.00285
Error		21.05	3	7.017	

explicar si se tiene en cuenta que un nivel alto favorece el desplazamiento del equilibrio químico hacia la producción de acetanilida. Sin embargo, el bajo nivel de significancia de este factor indica que los niveles escogidos para esta variable están próximos entre sí.

- El efecto positivo y significativo del tiempo indica que el nivel superior de esta variable favorece el rendimiento de los crudos de acetanilida.

- El efecto negativo pero poco significativo de la

interacción entre el tolueno y el ácido acético confirma lo dicho anteriormente para la variable tolueno.

- El efecto positivo y poco significativo de la interacción entre el ácido acético y el tiempo de reacción puede explicarse por la adición, durante el proceso, de ácido acético en exceso.

Los datos de la Tabla 13 fueron sometidos a un proceso de regresión lineal múltiple en el paquete estadístico Statgraphics versión 2.6. Las variables seleccionadas como las más significativas fueron las interacciones entre el tolueno - ácido acético y el tiempo - ácido acético, tal y como se puede observar en las cuatro etapas del proceso de selección paso a paso de las Tablas 15 - 18.

El modelo resultante de este proceso de regresión múltiple con selección simultánea de las variables más significativas (Tabla 17), asigna a las interacciones escogidas una influencia sobre el rendimiento de los crudos (RENCRUD) de acetanilida del 74% aproximadamente. A partir de la gráfica de residuos, Figura 14, y de la gráfica donde son contrastados los valores observados con aquellos predichos por la ecuación lineal generada por el modelo, Figura 15, es posible observar que la falta de ajuste de este modelo a los datos observados es pobre, debido a un nivel relativamente alto de ruido experimental

TABLA 15. Selección paso a paso etapas 0 a 1.

Stepwise Selection for RENDRUD					
Selection: Backward		Maximum steps: 500		F-to-enter: 4.00	
Control: Manual		Step: 0		F-to-remove: 4.00	
R-squared:	.86213	Adjusted:	.69668	MSE:	4.28577
				d.f.:	5
Variables in model	Coeff.	F-Remove	Variables Not in Model	P.Corr.	F-Enter
1. TOLUENO	-0.68667	.1427			
2. TIEMPO	-4.02222	2.3611			
3. ACETICO	-0.25778	.2424			
4. TOLUENO*TIEMPO	0.28000	2.0580			
5. TOLUENO*ACETICO	-0.05333	1.8666			
6. TIEMPO*ACETICO	0.12222	3.5291			

Stepwise Selection for RENDRUD					
Selection: Backward		Maximum steps: 500		F-to-enter: 4.00	
Control: Manual		Step: 1		F-to-remove: 4.00	
R-squared:	.85819	Adjusted:	.74002	MSE:	3.67339
				d.f.:	6
Variables in model	Coeff.	F-Remove	Variables Not in Model	P.Corr.	F-Enter
2. TIEMPO	-3.63634	2.6561	1. TOLUENO	.1666	.1427
3. ACETICO	-0.18060	.1638			
4. TOLUENO*TIEMPO	0.22855	3.1186			
5. TOLUENO*ACETICO	-0.06362	6.0418			
6. TIEMPO*ACETICO	0.12222	4.1175			

TABLA 16. Selección paso a paso etapas 2 y 3.

Stepwise Selection for RENCUID					
Selection: Backward		Maximum steps: 500		F-to-enter: 4.00	
Control: Manual		Step: 3		F-to-remove: 4.00	
R-squared: .85432	Adjusted: .77108	MSE: 3.23457		d.f.: 7	
Variables in model	Coeff.	F-Remove	Variables Not in Model	P.Corr.	F-Enter
2. TIEMPO	-3.10350	3.3709	1. TOLUENO	.0877	.0465
4. TOLUENO*TIEMPO	0.25018	5.1168	3. ACETICO	.1630	.1638
5. TOLUENO*ACETICO	-0.06818	9.7190			
6. TIEMPO*ACETICO	0.10083	13.8231			

Stepwise Selection for RENCUID					
Selection: Backward		Maximum steps: 500		F-to-enter: 4.00	
Control: Manual		Step: 4		F-to-remove: 4.00	
R-squared: .78417	Adjusted: .70323	MSE: 4.19317		d.f.: 8	
Variables in model	Coeff.	F-Remove	Variables Not in Model	P.Corr.	F-Enter
4. TOLUENO*TIEMPO	0.06273	1.6786	1. TOLUENO	.0402	.0113
5. TOLUENO*ACETICO	-0.03119	10.3737	2. TIEMPO	.5701	3.3709
6. TIEMPO*ACETICO	0.05461	22.6432	3. ACETICO	.2283	.3849

TABLA 17. Selección paso a paso etapa 4 y modelo resultante.

Stepwise Selection for RENDRUD					
Selection: Backward		Maximum steps: 500		F-to-enter: 4.00	
Control: Manual		Step: 4		F-to-remove: 4.00	
R-squared:	.73888	Adjusted:	.68085	MSE:	4.50935
				d.f.:	9
Variables in model	Coeff.	F-Remove	Variables Not in Model	P.Corr.	F-Enter
5. TOLUENO*ACETICO	-0.02378	8.6074	1. TOLUENO	.4002	1.5256
6. TIEMPO*ACETICO	0.05750	24.2599	2. TIEMPO	.1852	.2840
			3. ACETICO	.3030	.8085
			4. TOLUENO*TIEMPO	.4165	1.6786

Model fitting results for: RENDRUD				
Independent variable	coefficient	std. error	t-value	sig.level
CONSTANT	88.82803	2.560914	34.6861	0.0000
TOLUENO*ACETICO	-0.023785	0.008107	-2.9338	0.0167
TIEMPO*ACETICO	0.057497	0.011673	4.9254	0.0008
R-SQ. (ADJ.) = 0.6809 SE= 2.123523 MAE= 1.536361 DurbinWat= 2.271				
Previously:	0.0000	0.000000	0.000000	0.000
12 observations fitted, forecast(s) computed for 0 missing val. of dep. var.				

TABLA 18. Tablas de análisis de varianza.

Analysis of Variance for the Full Regression

Source	Sum of the Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	F-value
Model	114.840	2	57.4199	12.7735	.0024
Error	40.5841	9	4.50935		
Total (Corr.)	155.424	11			

R-squared = 0.738881

Std. error of est. = 2.12352

R-squared (Adj. for d.f.) = 0.680854

Durbin-Watson statistic = 2.27096

Further ANOVA for Variables in Order Fitted

Source	Sum of the Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	F-value
TOLUENO*ACETICO	5.443263	1	5.44326	1.21	.3004
TIEMPO*ACETICO	109.396470	1	109.39647	24.26	.0008
Model	114.839732	2			

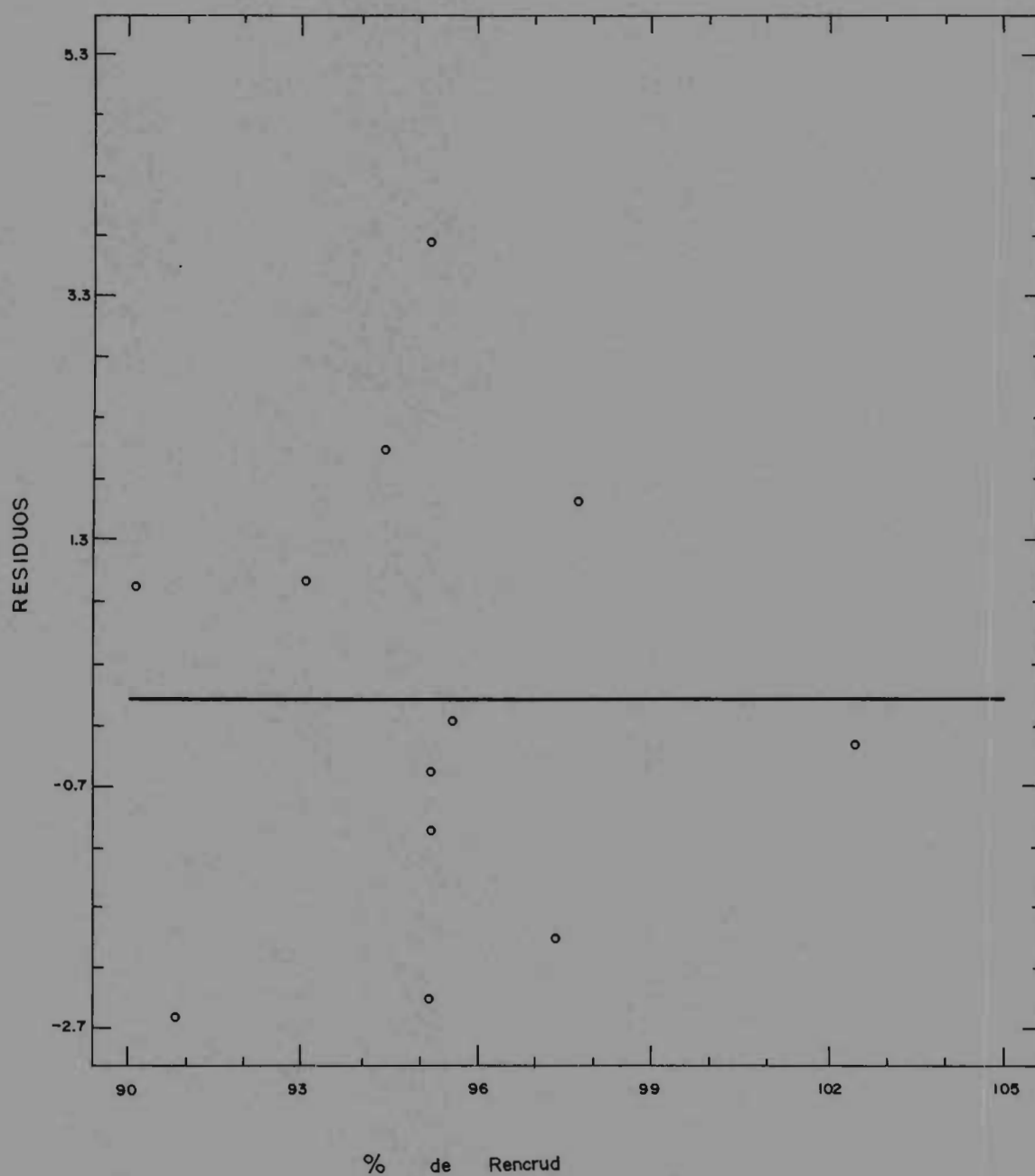


FIGURA 14. Gráfica de los residuos del modelo lineal para los rendimientos crudos de acetanilida.

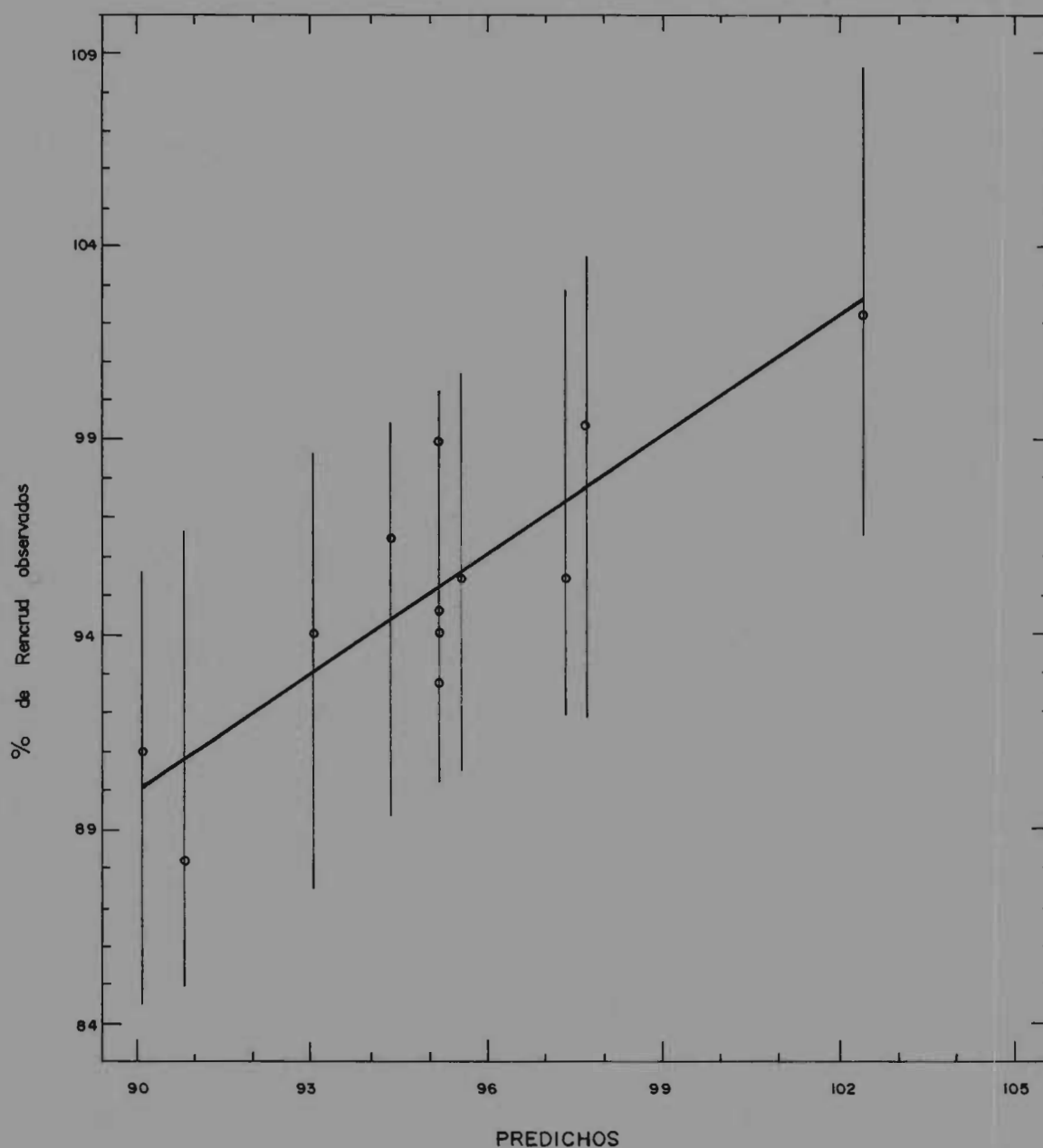


FIGURA 15. Valores predichos vs los observados para los rendimientos crudos de acetanilida dentro de un intervalo del 95% de confiabilidad en predicciones.

o a una falta de correlación intrínseca entre las variables y la respuesta. Sin embargo, este modelo, aunque no sea muy útil para hacer predicciones confiables, permite visualizar el efecto negativo de la interacción tolueno ácido acético sobre el rendimiento de los crudos de acetanilida a medida que sus valores individuales aumentan simultáneamente, Figura 16, mientras la interacción tiempo - ácido acético tiene un efecto positivo sobre el rendimiento de los crudos a medida que sus valores individuales crecen, Figura 17.

De lo anterior es posible concluir que el experimento número cinco se ajusta a los resultados obtenidos por regresión lineal múltiple, es decir, que al tener un tiempo de reacción de ocho horas, un exceso de ácido acético del 45% y utilizando sólo cinco mililitros de tolueno, obtiene un máximo rendimiento de acetanilida cruda. La acetanilida cruda obtenida de estos experimentos se caracterizó mediante espectrofotometría infrarrojo, resultando una concordancia excelente con el espectro infrarrojo de la acetanilida pura, ver Figura 18. El producto obtenido de la primera recristalización de los crudos ya es apto para la síntesis de intermedios, quedando en las aguas madres un 30% de la acetanilida que inicialmente contienen los crudos. Es necesario realizar una segunda recristalización para obtener acetanilida con

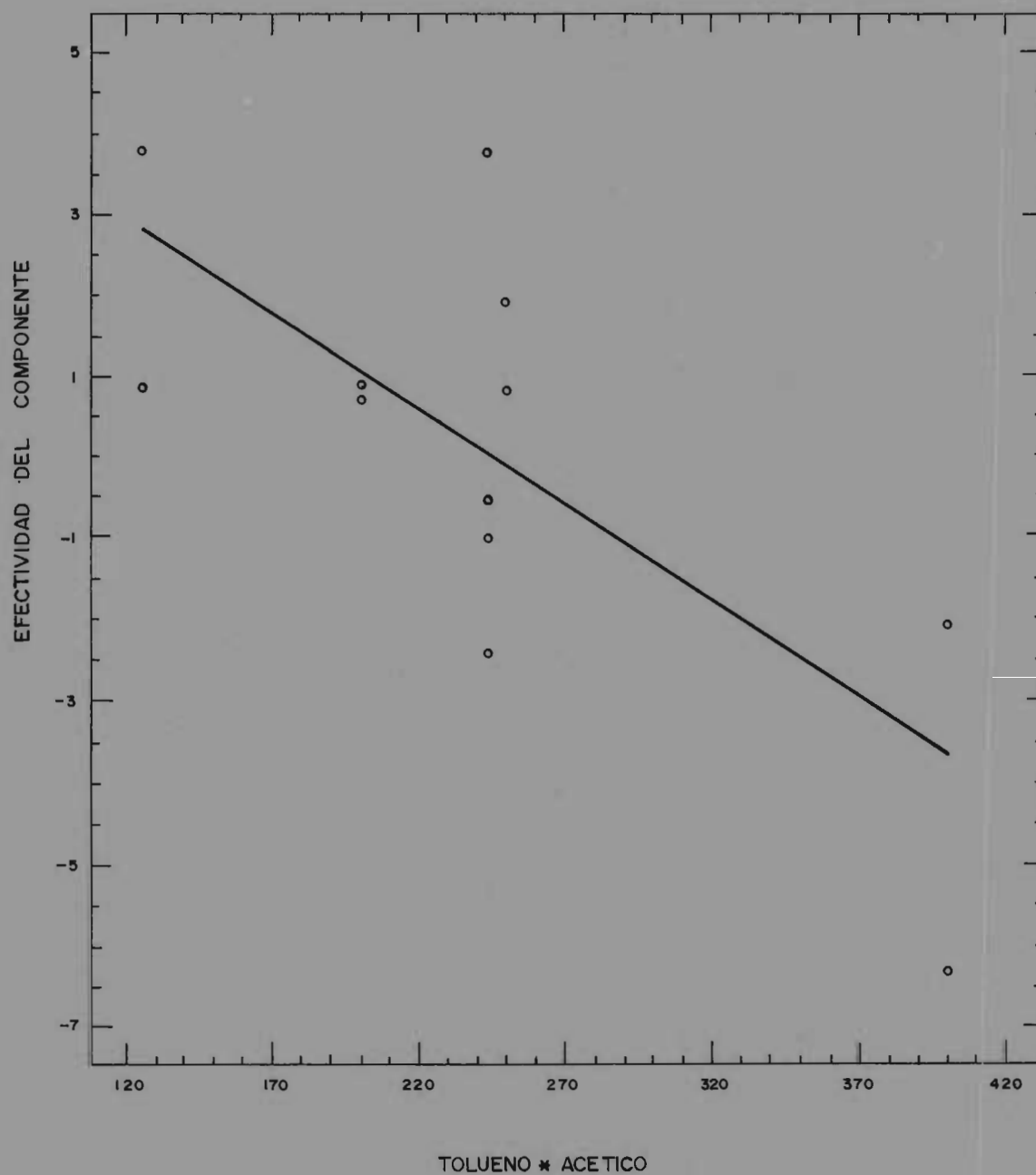


FIGURA 16. Efecto de la interacción tolueno-ácido acético sobre el rendimiento de los crudos de acetanilida.

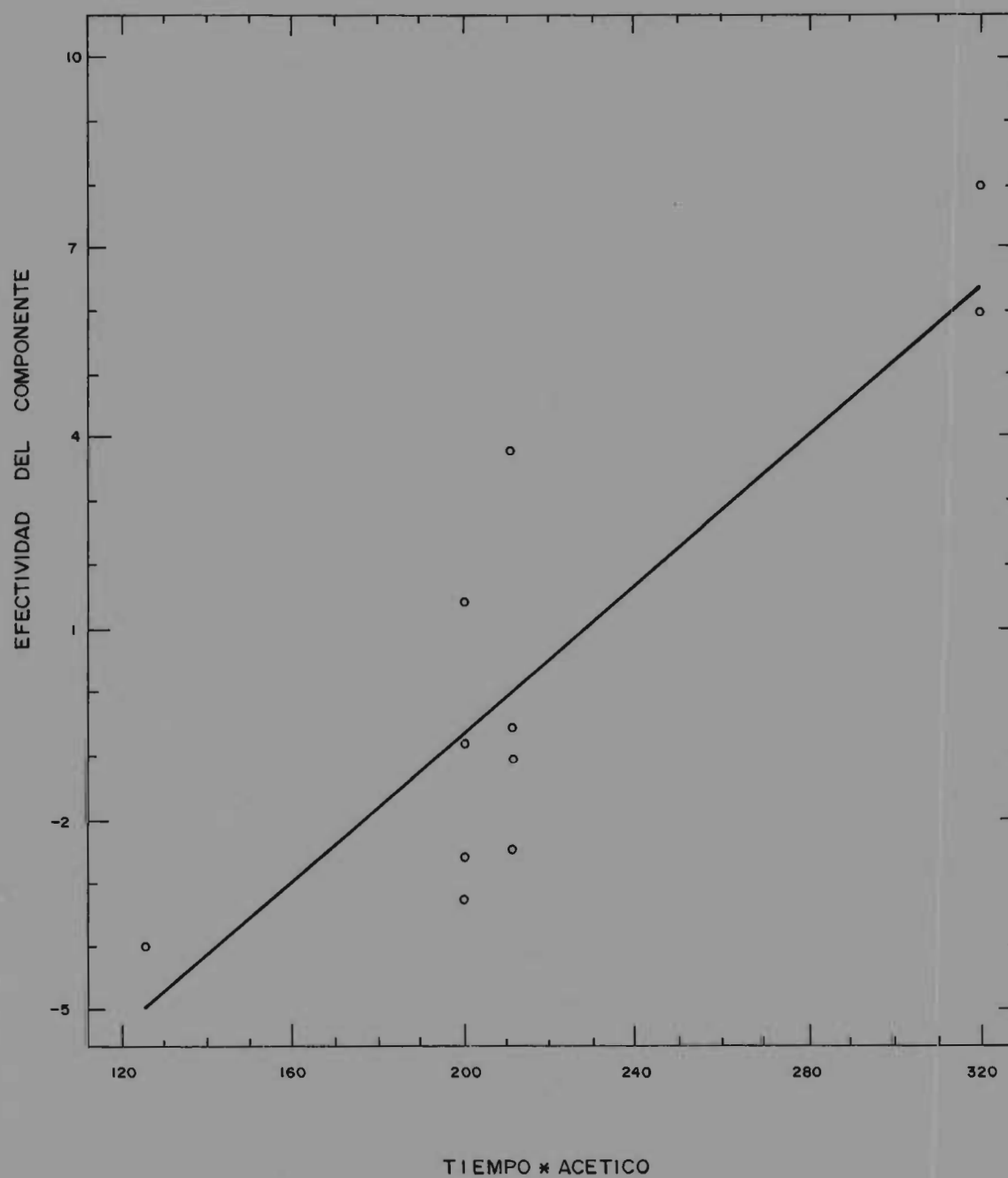


FIGURA 17. Efecto de la interacción tiempo - ácido acético sobre el rendimiento de los crudos de acetanilida.

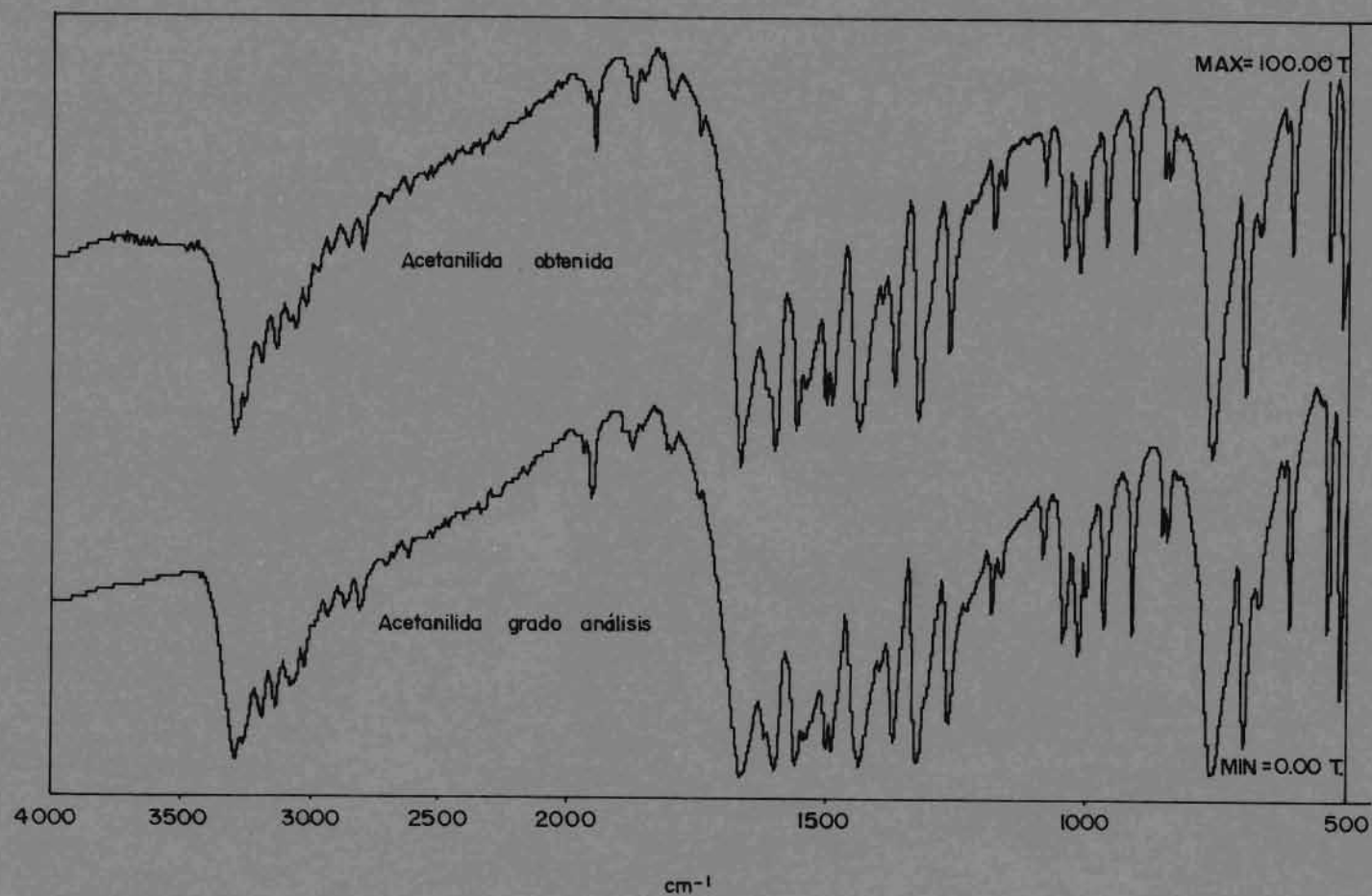


FIGURA 18. Espectro I. R. comparativo entre la acetanilida obtenida y una acetanilida grado análisis.

las características propias de un producto de calidad analítica (ver Anexo 4).

El diagrama de la Figura 19 muestra el proceso propuesto para la manufactura de acetanilida a pequeña escala.

El principal contaminante de la acetanilida cruda es la anilina residual de la reacción, cuyos productos de oxidación, le imprimen al fundido un color parduzco característico. Después de la primera recristalización la acetanilida presenta una coloración rosacea, lo cual indica la presencia de óxidos de anilina residuales, que son eliminados mediante una segunda recristalización, utilizando para ello agua con cinco por ciento de alcohol etílico. El producto obtenido de la segunda recristalización es un sólido blanco en forma de escamas.

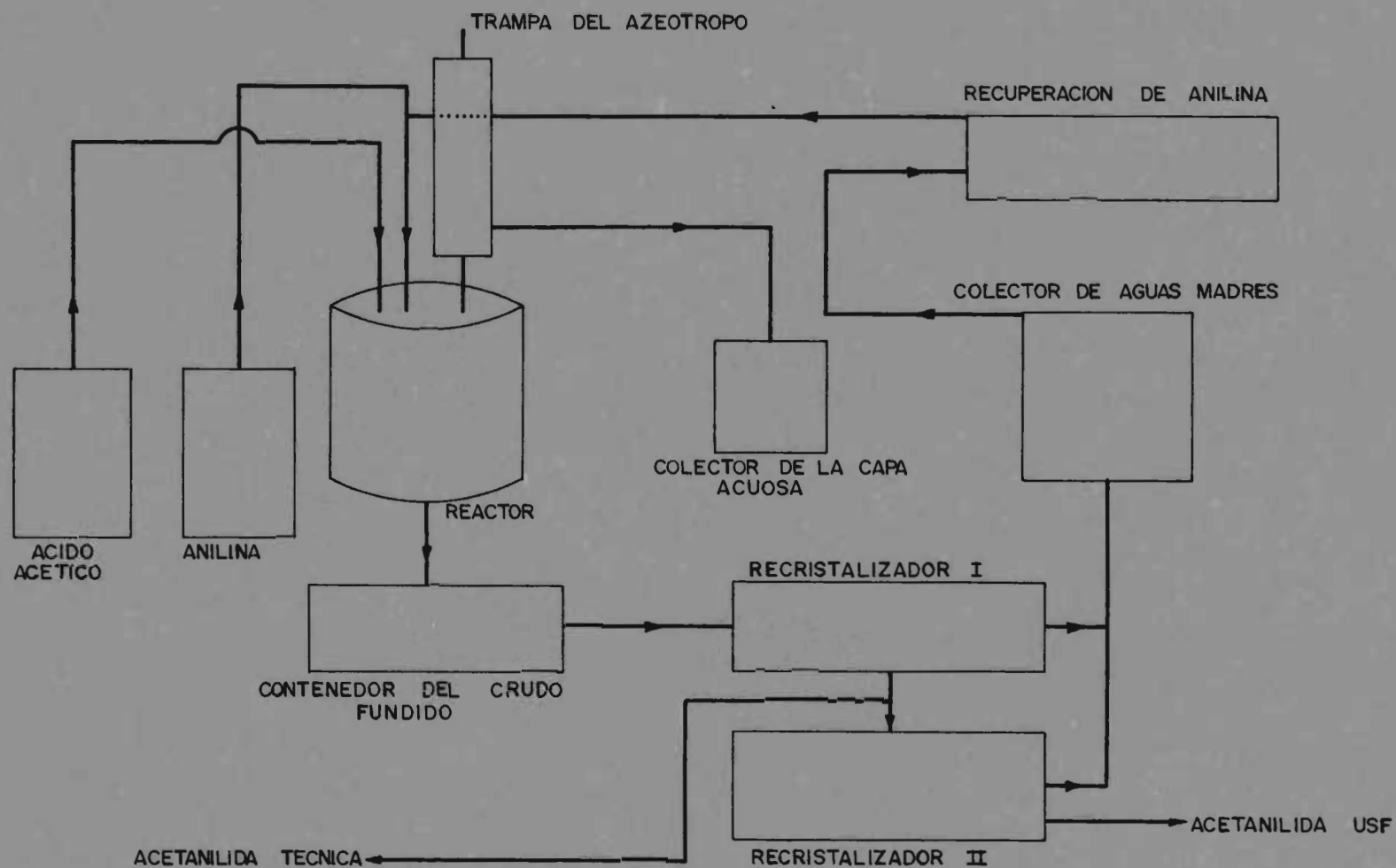


FIGURA 19. Diagrama de flujo para el proceso de manufactura de acetanilida.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Teniendo en cuenta la situación de la industria química nacional y del mercado interno de colorantes; se propone la reducción del nitrobenceno por el método de Bechamp modificado como el procedimiento más viable para producir anilina y el método presentado por E. S. Pemberton modificado como el proceso más idóneo para la manufactura acetanilida. Ambos procesos se ajustan a las posibilidades técnicas y económicas de una microindustria utilizando materias primas y equipos 100 % nacionales.

- Con base en los resultados experimentales se determinó que las mejores condiciones para la reducción de nitrobenceno a anilina por el método de Bechamp modificado son:

■ Relación molar hierro:nitrobenceno	:	2,42:1
■ Relación molar agua:nitrobenceno	:	7,24:1
■ Relación molar HCl:nitrobenceno	:	0,13:1
■ Relación molar urea:nitrobenceno	:	0,33:1
■ Tamaño de la viruta de hierro	:	< 1 mm
■ Condición de adición del nitrobenceno:		Reflujo

- Sistema de destilación de anilina :Arrastre con vapor

- La viruta de hierro, producida como desecho de la industria metalúrgica, es una materia prima adecuada y barata para llevar a cabo la reducción del nitrobenceno.

- Utilizar nitrobenceno crudo(acidificado con HNO_3 y H_2SO_4) no tiene efectos perjudiciales sobre el proceso de reducción.

- La úrea presenta un efecto catalítico favorable en el proceso de reducción del nitrobenceno a anilina, pero la forma en que actúa no se puede explicar ya que no hay referencias disponibles en la literatura química y este trabajo no estaba encaminado en esta dirección.

- En la manufactura de la acetanilida, se hicieron los siguientes aportes y modificaciones a la patente original:

- Exceso de ácido acético de un 40%.

- Utilizar tolueno en lugar de benceno como agente extractor de agua del medio de reacción.

- Diseño de una trampa para el vapor azeotrópico generado durante el proceso para la extracción de agua.

- Mediante los métodos propuestos se obtiene anilina y acetanilida con rendimientos cercanos al 90% con las características propias de los productos comerciales que actualmente se importan.
- El óxido de hierro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$), obtenido como subproducto del proceso de reducción del nitrobenzeno a anilina, puede ser comercializado como pigmento negro, dado su alto grado de pureza. Además de este producto puede derivarse la hematita, otro pigmento muy utilizado en la industria de la construcción.
- Tanto en el proceso propuesto para producir anilina como acetanilida a pequeña escala resultan económicamente viables de ser implementados a nivel de microindustria.
- Siguiendo las normas mínimas de higiene industrial se asegura que los métodos propuestos no presentarán efectos perjudiciales sobre el medio ambiente.
- En el Anexo 5 se presentan algunos datos económicos sobre estos productos, los cuales dejan prever la factibilidad de montar los métodos propuestos.
- Es indispensable dar continuidad a este tipo de proyectos, desarrollándolos con conocimiento de la industria y en lo posible con su patrocinio.

BIBLIOGRAFIA

1. ACETYLATION OF ORGANIC COMPOUNDS. Pat. Belg. 505,023. C.A. Vol. 101. 1984. P1249c.
2. AMERICAN CYANAMID Co. Pat. Brit. 714,018. C.A. Vol. 50. 1956. P1899e.
3. ANDERSON, Geo W. Amides. Pat. US 2,691,010. C.A. Vol. 49. 1955. P11709h.
4. ANDERSON, Geo W. y YOUNG, Richard W. Trialkyl phosphites as acid acceptors in the synthesis of amides. Pat. US 2,722,526. C.A. Vol. 50. 1956. P4238a.
5. ASTM. Standard practice of sampling and handling anilina. Norma D3436-86.
6. BOTA, Teofil y otros. Catalytic reduction of mononitro derivates to aromatic monoamines. Pat. Rom. RO 67,501. C.A. Vol. 99. 1983. P87798g.
7. CALCOTT, W.S. y BAKE, Louis S. Arylamines. Pat. U.S. 2.062.349. C.A. Vol. 31. P702*
8. CHANG, Clarence D. y LANG, William H. Aniline or substituted aniline from phenol or phenolic compounds. Pat. Eur. Pat. Appl. EP62,542. C.A. Vol. 98. 1983. P125601b.
9. CHANG, Clarence D. y LANG, William H. Aromatic amines using crystalline silicate catalysts. Pat. U.S. US 4.434.299. C.A. Vol. 100. 1984. P156355q
10. COLLINS, Permot J., SMITH, Andrew D. y BORTON, Davis H. Hydrogenation of nitrobenzene over a nickel boride catalyst. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. Vol. 21. 1982. pp 279-281. C.A. Vol. 96. 1982. 199187b.

11. ECKERT, Theodor y KNIE, Ulrich. Acylation of functional groups in organic compounds. Pat. Ger. Offen DE 3,306,042. C.A. Vol. 101. 1984. P210766j.
12. ESPAÑA. MINISTERIO DE TRABAJO. INSTITUTO NACIONAL DE PREVISION. Enciclopedia de medicina, higiene y seguridad del trabajo. Madrid, 1974.
13. ESSO RESEARCH ENGINEERING. Preparation of lactams. Pat. Neth. Appl. 292,873. C.A. Vol. 64. 1966. P1971e.
14. FAITH, W.L., KEYES, Donald B. y CLARK, Ronald L. Industrial Chemicals. 3a. ed. Nueva York, Wiley, 1966.
15. GANS, Manfred. Which route to anilina? Hydrocarbon processing, Nov. 1976. p145.
16. GEL'BSHTEIN, A.I. Aniline. Pat. U.S.S.R. SU 887,564. C.A. Vol. 96. 1982. P142436c.
17. GROGGINS, P.H. Unit processes in organic synthesis. 5a. ed. Nueva York, McGraw-Hill, 1958. p 135, 182.
18. HIRT, R.C. KING, F.T. y SCHMITT, R.G. Graphical absorbance-ratio method for rapid two-component spectrophotometric analysis. Ana. Che. Vol. 26. No. 8. 1954. p 1270.
19. HOUSE, Herbert O. Modern synthetic reactions. 2a. ed. California, Benjamin, 1972. p 211.
20. HUBER, Melvin L. Amides or lactams from oximes. Pat. US 2,721,199. C.A. Vol 50. 1956. P10763a.
21. HUDLICKY, Milos. Amides of organic acids. Pat. C2ech 87,126. C.A. Vol. 54. 1960. P85686b.
22. IBBOTSON, Arthur. Manufacture of amides. Pat. Brit. 1,129,552. C.A. Vol. 70. 1969. P3510x.
23. ISAACSON, William B. Statistical Analyses for multivariable systems. Chem. Eng. Vol. 69. Jun. 29, 1970.
24. I.G. FARBERNINDUSTRIE, F.I.A.T (Field Information Agency Technical). Final repts. 1313 y 649. Vol. 1. O.P.B. Rept. 1777.

25. KNOLL A.G. Amines. Pat. Ger. 500.435, C.A. Vol. 26. 1932. P2198*
26. LAMBRECHT, Wolfgang y otros. Hydrogenation of nitroaromatics with reactor-stable suspension catalysts. Pat. Ger. (East). DD 152,065. C.A. Vol. 1982. P199271z.
27. MESTRONI, Giovanni y otros. Catalytic reduction of nitro-aromatic compounds. Pat. Eur. Pat. Appl. EP91,383. C.A. Vol. 100. 1984. P51227v.
28. MILLS, Lindley. N-acyl aromatic amines. Pat. US 1,878,969. C.A. Vol. 27. 1933. P307.
29. MITSUI TOATSU CHEMICALS. High purity aniline. Pat. Jpn. Kokai Tokkyo JP 5804,750. C.A. Vol. 98. 1983. P125604e.
30. NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION (NFPA). Hazardous materials. 6a. Ed. Boston, 1975.
31. NIICHIRO, Kishi. Acylamino or nitroacylamino compounds from aromatic nitro compounds. Pat. Japan 4161 ('52). Oct. 14.
32. PEMBERTON, Edgar S. N-Arylacetamides. Pat. Brit. 598,839. C.A. Vol. 42. 1948. P6378f.
33. -----, N-Arylacetamides. Pat. US 2,551,047. C.A. Vol. 45. 1951. P9560i.
34. PFISTER, Karl y TISHLER, Max. Intermediates for synthesis of aminoacids. Pat. US 2,489,927. Nov. 29, 1949.
35. PRAHL, Walter Y WILHELM, Mathes. Anilina from chlorobenzene and ammonia. Pat. U.S. 2,001,284. C.A. Vol. 29. P4382*
36. RATDIFFE, Charles T. y otros. Conversion of mononitro.aromatic compounds to amino compounds by hydrogen sulfide. Pat. U.S. US 4,326,081. C.A. Vol. 97. 1982. P38660f.
37. SLAUGH, Lynn H. Conversion of phenols to anilines. Pat. U.S. US4,448,993. C.A. Vol. 102. 1984. P72410k.
38. STAMMANN, Guenter y otros. Aromatic amines. Pat. Ger. Offen. DE 3,207,475. C.A. Vol. 100. 1984. P6051x.

39. TAKEMURA, Yasushiro, ONODERA, Kiyoshi y OUCHI, Koji.
Catalytic hydrogenation of nitrobenzene by use of
a mixture of carbon monoxide and water. Ind. Eng.
Chem. Prod. Res. Dev. Vol. 22. 1983. pp 539 -
542. C.A. Vol. 99. 1983. 194523k.
40. THE INTERNATIONAL TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE.
Toxic and hazardous. Industrial chemical safety
manual for handling and disposal with toxicity and
hazard data. Japon, 1976.
41. VOGEL, Arthur. Textbook of practical organic
chemistry. 4a. ed. Londres, Longman, 1978.
42. WILLIAMS, W. H. aryl amine of the benzene series.
Pat. U.S. 1.840.760. C.A. Vol. 26. 1932. P1618*.
43. YOSHIO, Ono y HIROSHI, Ishida. Amination of phenols
with ammonia over palladium supported on alumina.
J. Catal. Vol. 72, 1981. pp 121-128.* C.A. Vol.
72. 1982. 51552w.
44. YOUNG, Richard W. Amides. Pat. US 2,617,793. C.A.
Vol. 48. 1954. P1438g.

ANEXO 1. Diseño experimental de Plackett-Burman.

El diseño de plackett-Burman es un diseño experimental de tipo factorial fraccionado, en el cual se pueden investigar $(n-1)$ variables con n experimentos. Este diseño tiene una gran potencial de tamizado cuando se maneja una gran cantidad de variables que influyan en el sistema que se estudia, ahorrando tiempo y recursos al investigador (23).

El primer propósito al aplicar este tipo de diseño es poder estudiar todas las variables posibles, cualitativas y cuantitativas, que puedan influir en un proceso, empleándose principalmente para casos de cinco o más variables, donde un diseño 2^n no sería práctico.

Puesto que el propósito del diseño es tamizar un gran número de variables de proceso, es importante considerar e incluir todas las posibles variables independientes y dependientes. Variables independientes son aquellas que pueden ser ajustadas, tales como temperatura, concentración de catalizador, relación de materias primas, aditivos, etc.

El primer paso en este método experimental es determinar todas las variables independientes y dependientes. Cada variable independiente se estudiará en dos niveles: Un nivel inferior designado como (-) y un nivel superior designado como (+). Es importante seleccionar cuidadosamente los niveles que produzcan un cambio significativo en la variable dependiente.

El segundo paso es seleccionar el mejor plan experimental para estudiar el número de variables independientes que se van a investigar. El número de tales variables generalmente dictamina el mejor tipo de programa experimental. En la Figura 20 se indica la aplicación de cada clase de diseño experimental, según el número de variables independientes.

Como se dijo anteriormente, en el diseño Plackett-Burman se pueden estudiar $(n-1)$ variables con n experimentos. Sin embargo, es recomendable incluir dos o tres experimentos adicionales para estimar el error estándar y la varianza debido al error experimental y a las interacciones. En otras palabras, es mejor estudiar $(n-3)$ o $(n-4)$ variables con n experimentos.

El siguiente paso es establecer la matriz del diseño para el plan experimental propuesto. A continuación se escribe

Diseño experimental	Variables independientes a estudiar											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	→ n
Método gráfico	■	■	■									
Factorial completo	■	■	■	■								
Factorial fraccionado (estima interacciones)			■	■	■	■	■	■				
Factorial fraccionado sat. (estima solo efectos principales)				■	■	■	■	■	■	■	■	→ n

FIGURA 20. Intervalo de aplicación de cada clase de diseño experimental según el número de variables independientes a estudiar.

la primera fila de la matriz para algunos experimentos.

n	Primera fila de la matriz
8	+ + + - + - -
12	+ + - + + + - - - + -
16	+ + + + - + - + + - - + - - -
20	+ + - - + + + + - + - + - - - - + + -

Donde n es el número de experimentos del programa y (-) y (+) son los niveles de las variables.

La matriz del diseño se construye generalmente a partir de la primera fila, de tal forma que para las siguientes filas se corren a la izquierda los signos una posición cada vez, (n-2) veces y se añade una fila final de menos.

Para siete variables (ocho experimentos) se tendrá una matriz como la que aparece en la Tabla 19.

A continuación se estima la significancia estadística de cada una de las variables independientes con respecto a la variable dependiente. Para cada variable independiente y para las variables dummy, el efecto neto es la diferencia entre el valor promedio de las respuestas obtenidas en el nivel superior y el valor promedio de las respuestas obtenidas en el nivel inferior; esto matemáticamente

TABLA 19. Matriz para un diseño Placket-burman con n=8.

No. tratamiento	Orden	Variables independientes							Respuesta
		1	2	3	4	5	6	7	
1	----	+	+	+	-	+	-	-	----
2	----	+	+	-	+	-	-	+	----
3	----	+	-	+	-	-	+	+	----
4	----	-	+	-	-	+	+	+	----
5	----	+	-	-	+	+	+	-	----
6	----	-	-	+	+	+	-	+	----
7	----	-	+	+	+	-	+	-	----
8	----	-	-	-	-	-	-	-	----

corresponde a:

$$E_1 = \frac{\sum \text{Respuestas a (+)}}{\text{Número de valores a (+)}} - \frac{\sum \text{Respuestas a (-)}}{\text{Número de valores a (-)}}$$

[1]

Donde E_1 es el efecto de la variable 1.

El efecto de las variables dummy es calculado de la misma manera. Si no hay interacciones y todos los niveles son reproducidos perfectamente sin error en la medición de la respuesta, el efecto mostrado por las variables dummy debe

ser cero. Si este valor es grande, puede haber tres explicaciones :

- Hay una fuerte interacción entre las variables reales .
- Algunas variables independientes importantes que han sido ignoradas no se mantienen constantes durante el ensayo.
- Existe considerable error en la técnica de medida de la respuesta.

La varianza es igual al promedio del cuadrado de los efectos y se calcula así:

$$V_{\text{efectos}} = \frac{\sum (E_{\text{dummy}})^2}{\text{Número de variables dummy}} \quad [2]$$

Las variables dummy son factores no asignados y se utilizan para estimar la varianza.

El error estándar de los efectos se obtiene a partir de la varianza, así:

$$\text{Error estándar} = [V_{\text{efectos}}]^{1/2} \quad [3]$$

La significancia de cada efecto se determina usando el

test t, de acuerdo con :

$$t = \frac{\text{Efecto}}{\text{Error estándar}} \quad [4]$$

El test t para un efecto independiente provee un estimativo de la probabilidad de saber si un efecto es debido al cambio de nivel o al error experimental.

El valor de significancia t para varios niveles de probabilidad se hallan en la Tabla 20 a n grados de libertad, donde n es el número de variables dummys.

Mediante el diseño Plackett-Burman sólo es posible calcular los efectos principales de cada variable.

DISEÑO PLACKETT-BURMAN I

De acuerdo a lo anterior y a las variables seleccionadas en los niveles que aparecen en la Tabla 1, la matriz de este primer diseño es la que se encuentra en la Tabla 2. Las formulaciones correspondientes a cada tratamiento se presentan en la Tabla 20.

Los ocho experimentos de este primer diseño Plackett-Burman sólo intentan tamizar los factores que más influyen en el proceso de reducción de nitrobenceno. Las

TABLA 20. Formulaciones correspondientes a cada tratamiento del diseño experimental Plackett-Burman I.

Tratamiento	Orden	Variables independientes						
		1 Hierro [g]	2 ϕ [mm]	3 Agua [ml]	4 HCl [g]	5 Dummy	6 Urea [g]	7 Dummy
1	8	80	$\leq 0,5$	30	3	----	0,4	----
2	2	80	$0,5 \leq \phi \leq 1$	20	6	----	0,4	----
3	4	80	$\leq 0,5$	30	3	----	3	----
4	5	40	$0,5 \leq \phi \leq 1$	20	3	----	3	----
5	7	80	$\leq 0,5$	20	6	----	3	----
6	1	40	$\leq 0,5$	30	6	----	0,4	----
7	3	40	$0,5 \leq \phi \leq 1$	30	6	----	3	----
8	6	40	$0,5 \leq \phi \leq 1$	20	3	----	0,4	----

respuestas que se reportan en la Tabla 2 corresponden a las áreas relativas de los picos de la anilina y el nitrobenceno que aparecen en los cromatogramas que se corrieron a la capa orgánica seca, disuelta en acetona, resultante de cada tratamiento.

Los cromatogramas correspondientes a los tratamientos 1 a 8 aparecen en las Figuras 21 a 28 repectivamente y las áreas de los picos de anilina y nitrobenceno para cada tratamiento se encuentran en la Tabla 21.

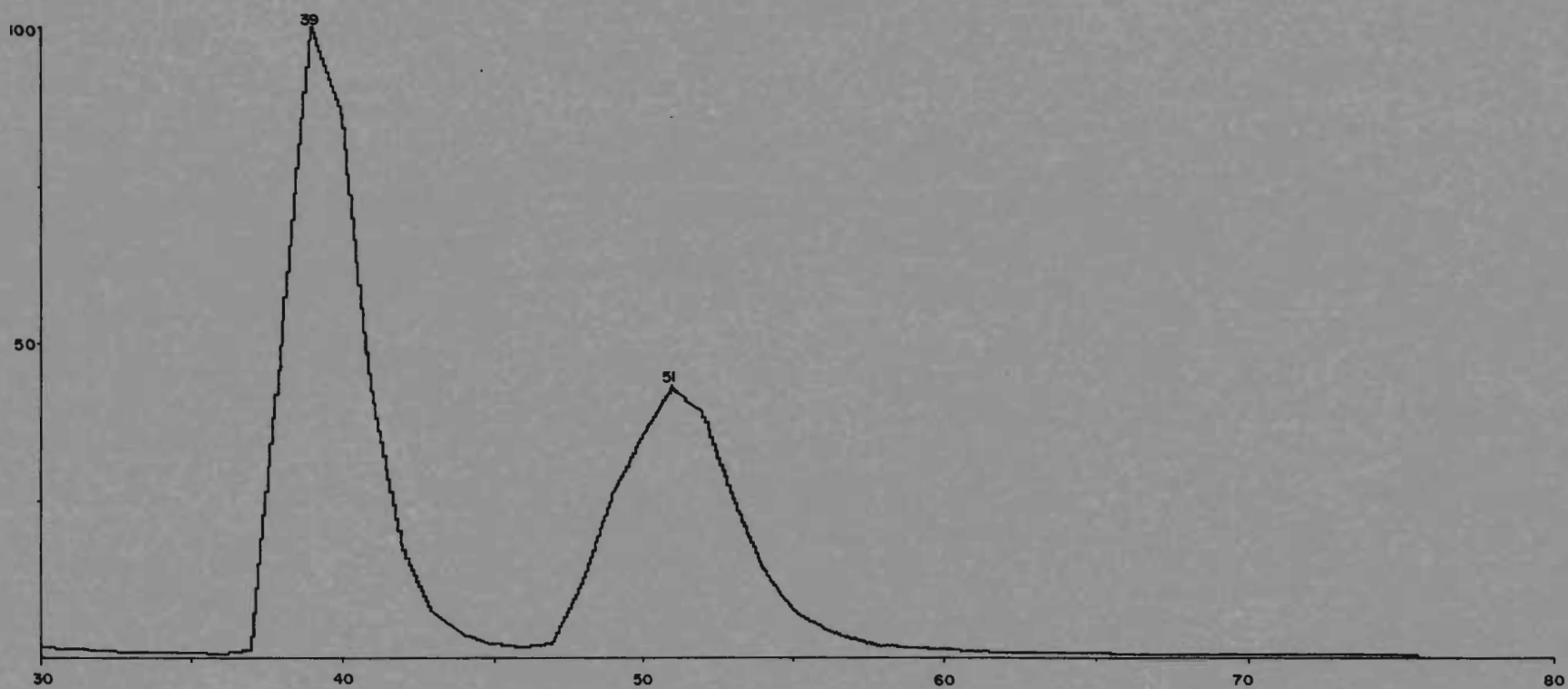


FIGURA 21. Cromatograma del experimento I del diseno Plackett - Burman I.

4146

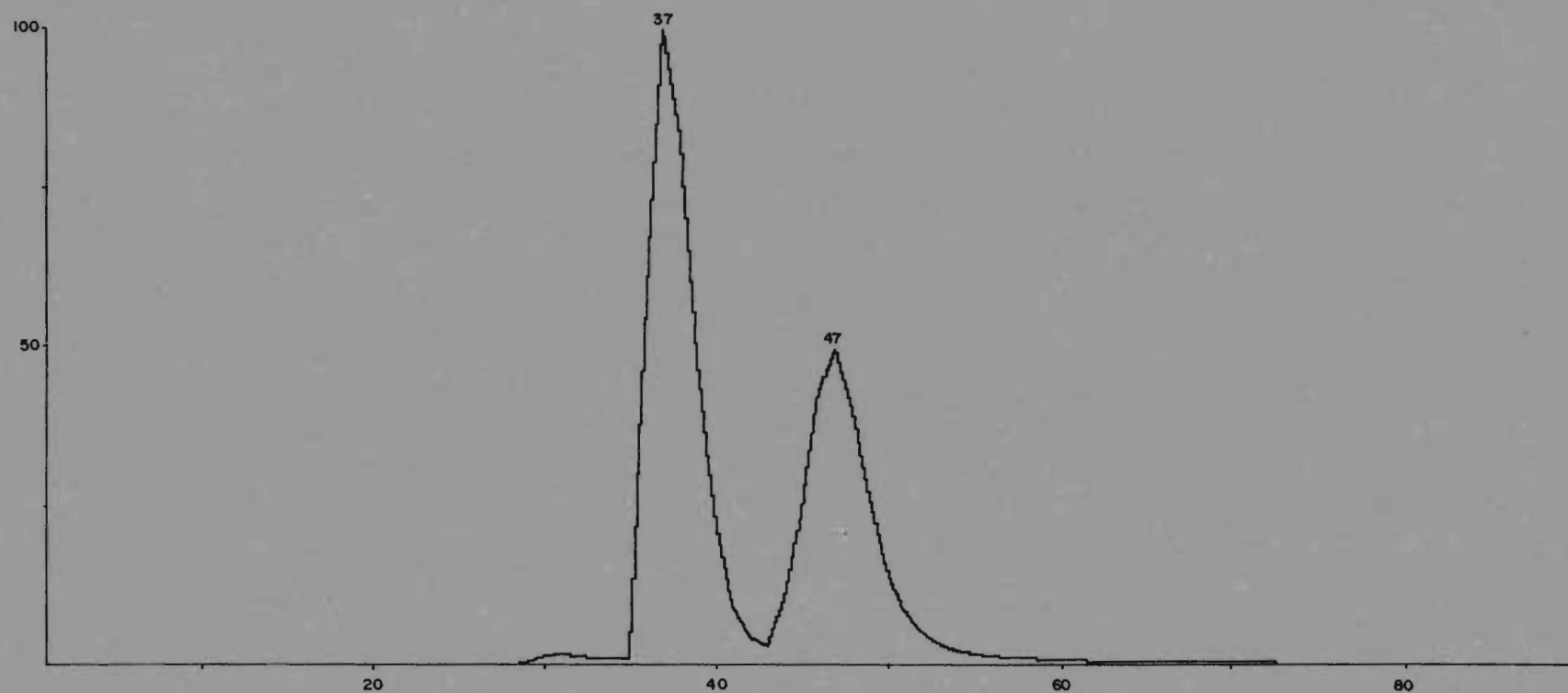


FIGURA 22. Cromatograma del experimento 2 del diseño Plackett - Burman I.

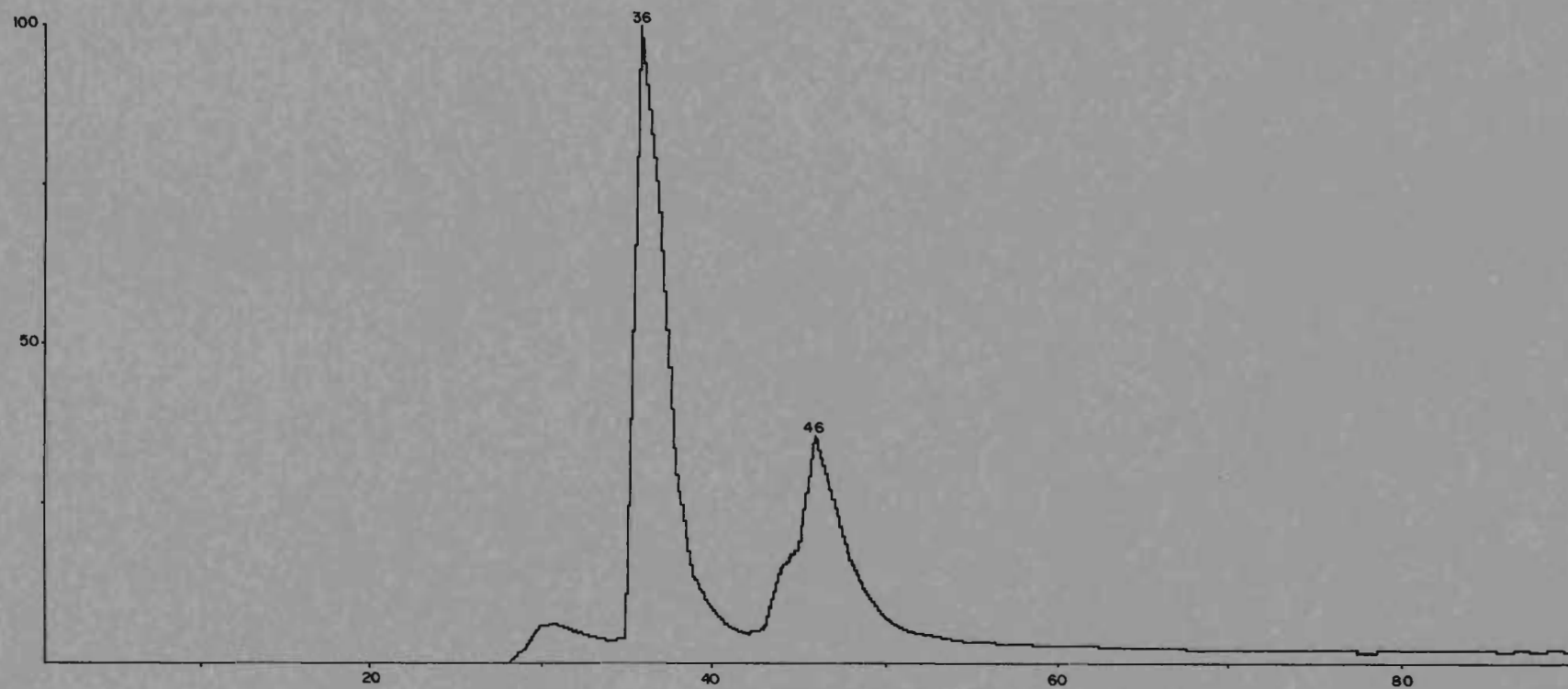


FIGURA 23. Cromatograma del tratamiento 3 del diseño Plackett - Burman I..

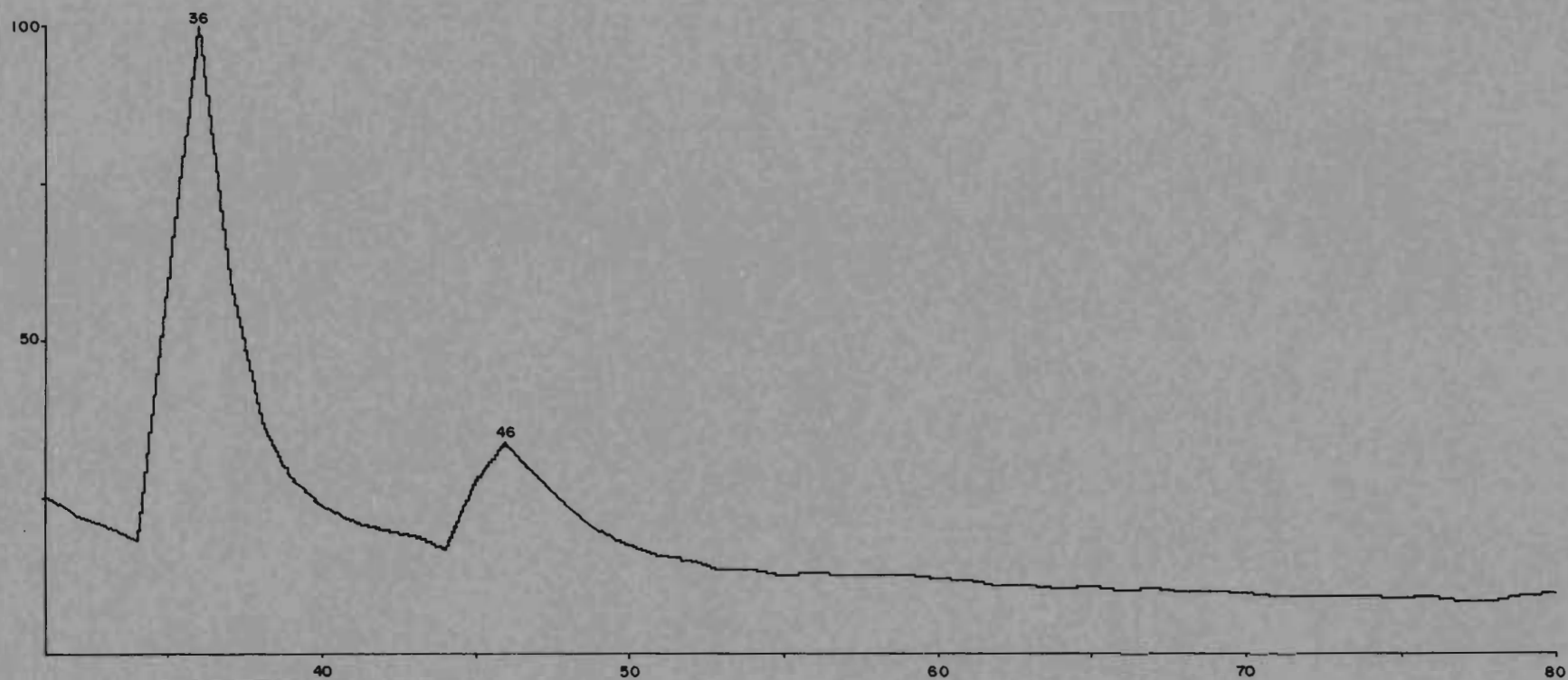


FIGURA 24. Cromatograma del tratamiento 4 del diseno Plackett- Burman I.

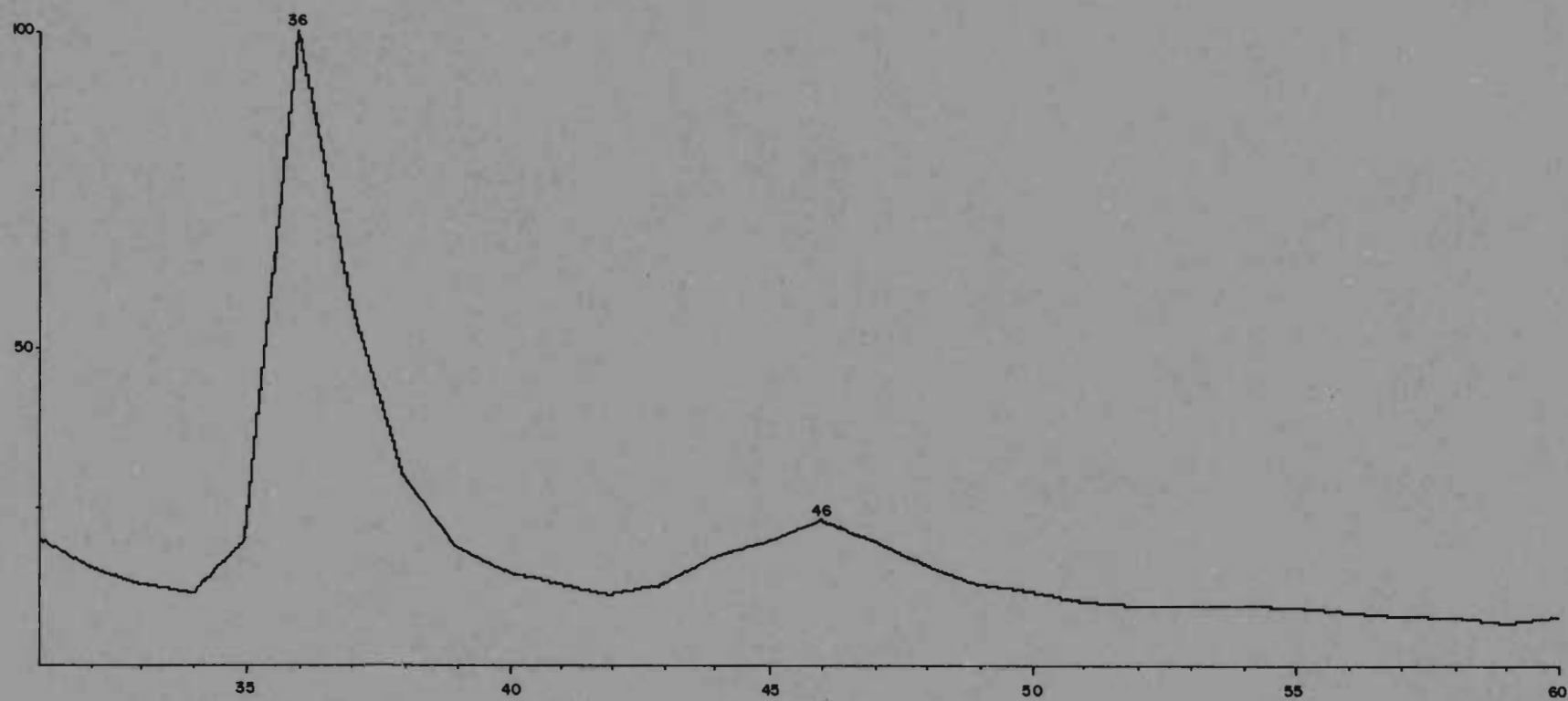


FIGURA 25. Cromatograma del tratamiento 5 del diseño Plackett- Burman I.

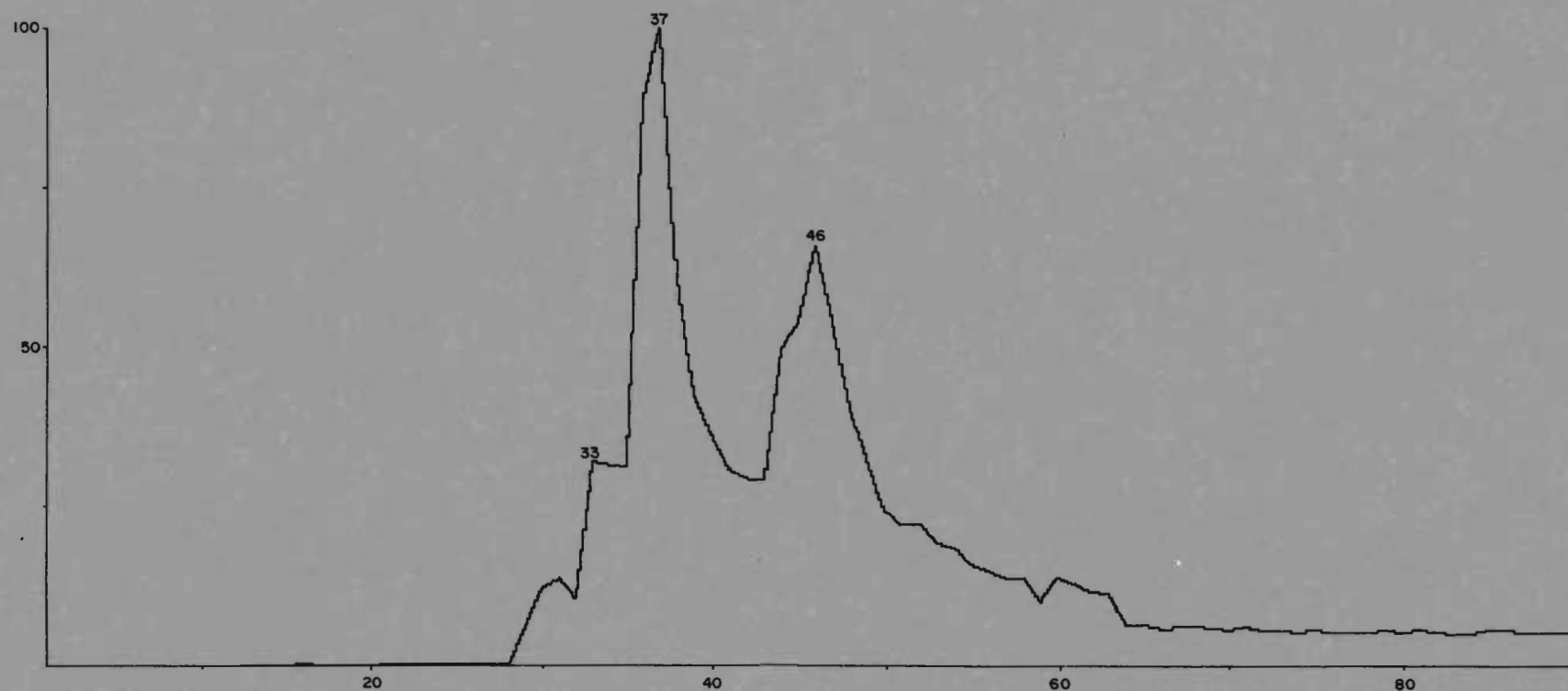


FIGURA 26. Cromatograma del tratamiento 6 del diseño Plackett - Burman I.

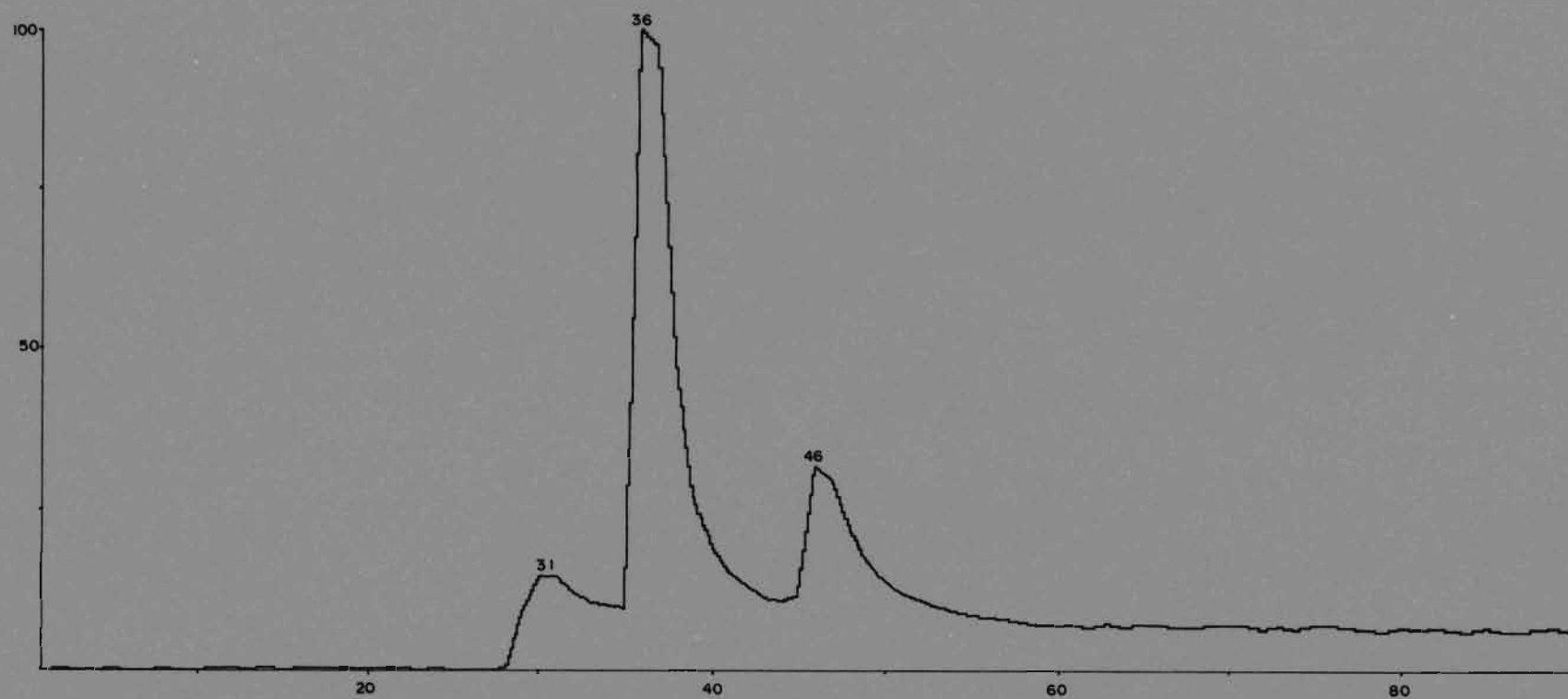


FIGURA 27. Cromatograma del tratamiento 7 del diseño Plackett- Burman I.

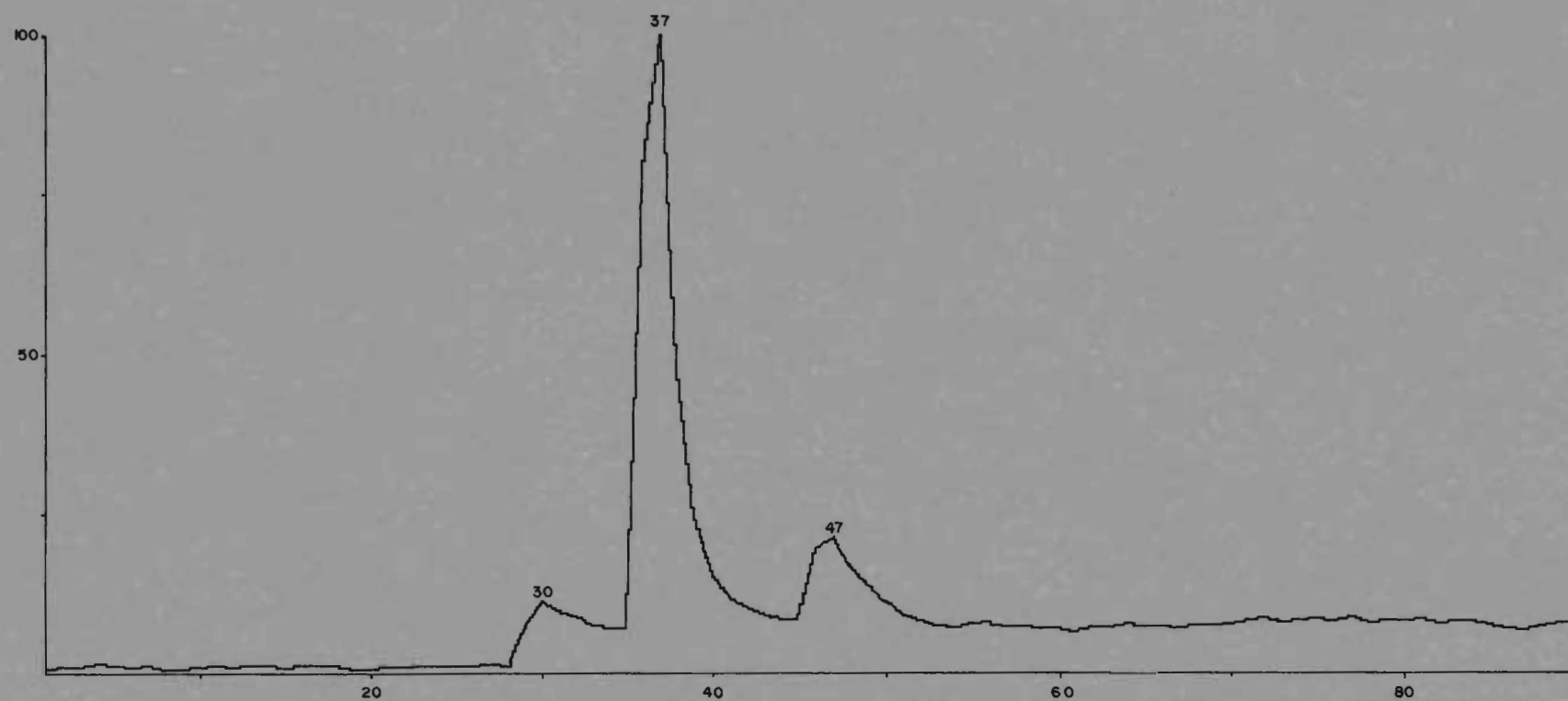


FIGURA 28. Cromatograma del tratamiento 8 del diseno Plackett- Burman I.

TABLA 21. Areas de los picos de los cromatogramas de los tratamientos 1 a 8 del diseño de Plackett-Burman I.

Tratamiento	Figura	Anilina		Nitrobenceno		Area total	% Area anilina
		Scan	Area	Scan	Area		
1	21	37	286696	47	51136	337832	84.86
2	22	37	7004380	47	4547960	11552340	60.63
3	23	36	185424	46	54992	240416	77.13
4	24	36	138040	46	39880	177920	77.59
5	25	36	167444	46	37120	204564	81.85
6	26	39	6604790	51	4327090	10931880	60.42
7	27	36	512080	46	231856	743936	68.83
8	28	37	170368	46	134144	304512	55.95

De acuerdo con lo anterior, las respuestas de la Tabla 2 no deben interpretarse como datos de pureza, rendimiento o grado de conversión de cada tratamiento, sólo es una relación entre el contenido de anilina y nitrobenceno.

En la Tabla 22 se presentan los efectos y significancias para cada variable del diseño de Plackett-Burman I.

El valor de los efectos que aparecen en la Tabla 22 se calculan según la ecuación 1 de este apéndice, la varianza según la ecuación 2, el error estándar según la

TABLA 22. Efecto y significancia de las variables del diseño Plackett-Burman I.

Variable	Efecto	Significancia	Nivel de significancia
1. Relación molar hierro:nitrobenceno	11.15	1.53	80
2. Tamaño del hierro	3.41	0.47	60
3. Relación molar agua:nitrobenceno	4.53	0.62	70
4. Relación molar HCl:nitrobenceno	-6.68	0.92	75
5. <u>Dummy</u>	9.82	1.35	80
6. Relación molar urea:nitrobenceno	11.61	1.59	80
7. <u>Dummy</u>	-3.20	0.44	60

Varianza	:	53.34	
Error estándar	:	7.30	

ecuación 3 y la significancia según la ecuación 4.

DISEÑO DE PLACKETT-BURMAN II

De acuerdo con lo que se reporta en las Tablas 3 y 4, las formulaciones correspondientes a cada tratamiento del segundo diseño de Plackett-Burman quedan como aparece en la Tabla 23.

Este diseño de Plackett-Burman II sólo intenta precisar aún

TABLA 23. Formulaciones correspondientes a cada tratamiento del diseño Plackett-Burman II.

Tratamiento	Orden	Variables independientes						
		1 Hierro [g]	2 Emulsificante [g]	3 Dummy	4 HCl [g]	5 Dummy	6 Urea [g]	7 Dummy
1	8	160	0,6	----	3	----	----	----
2	2	160	0,6	----	9	----	----	----
3	4	160	----	----	3	----	6	----
4	5	130	0,6	----	3	----	6	----
5	7	160	----	----	9	----	6	----
6	1	130	----	----	9	----	----	----
7	3	130	0,6	----	9	----	6	----
8	6	130	----	----	3	----	----	----

más los resultados obtenidos con el diseño de Plackett-Burman I. Las respuestas tienen el mismo significado de las del diseño Plackett-Burman I.

Los cromatogramas correspondientes a los tratamientos 1 a 8 aparecen en las Figuras 29 a 36 respectivamente y las áreas de los picos se encuentran en la Tabla 24.

De acuerdo con la anterior, las respuestas de la Tabla 4 no deben interpretarse como datos de pureza, rendimiento o

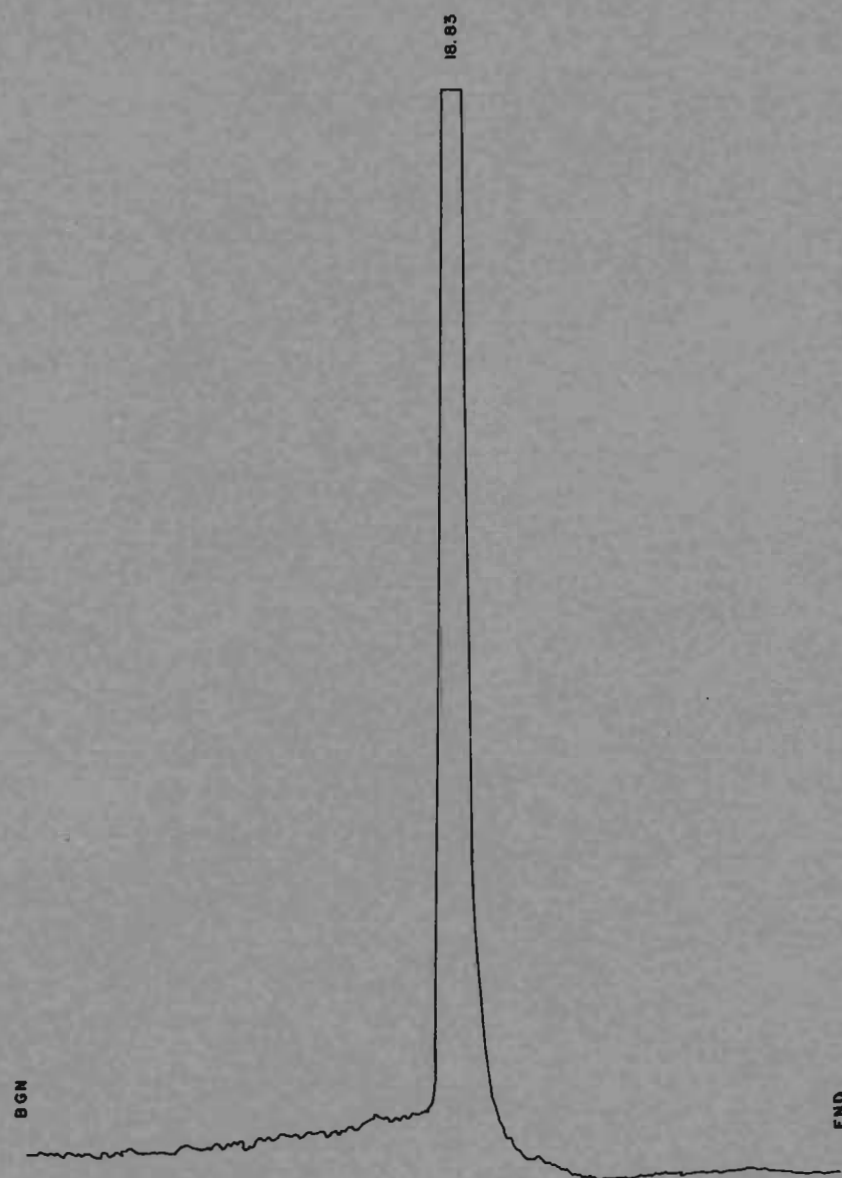


FIGURA 29. Cromatograma para el tratamiento I de diseño Plackett-Burman II.

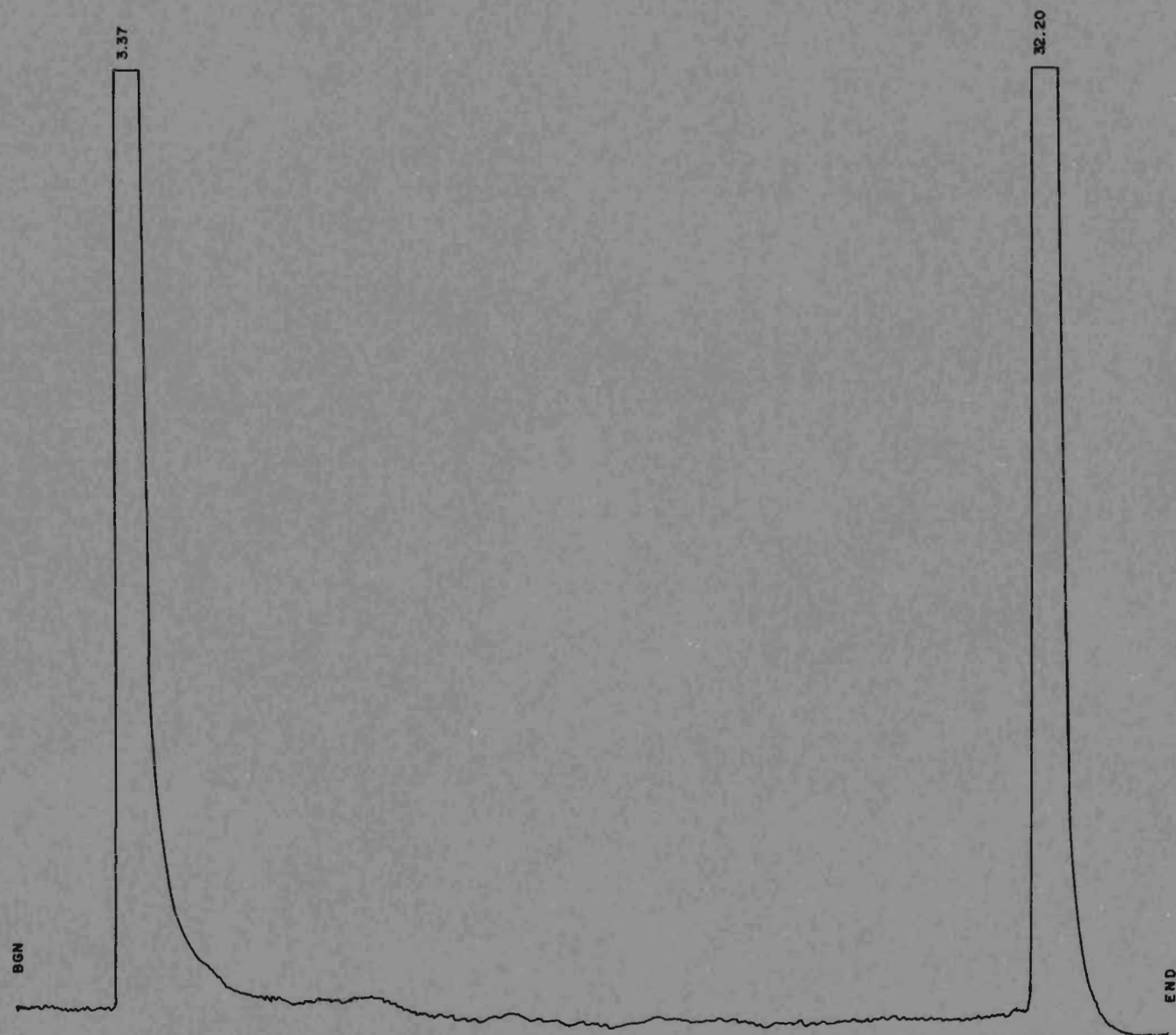


FIGURA 30. Cromatograma para el tratamiento 2 del diseño Plackett-BurmanII.

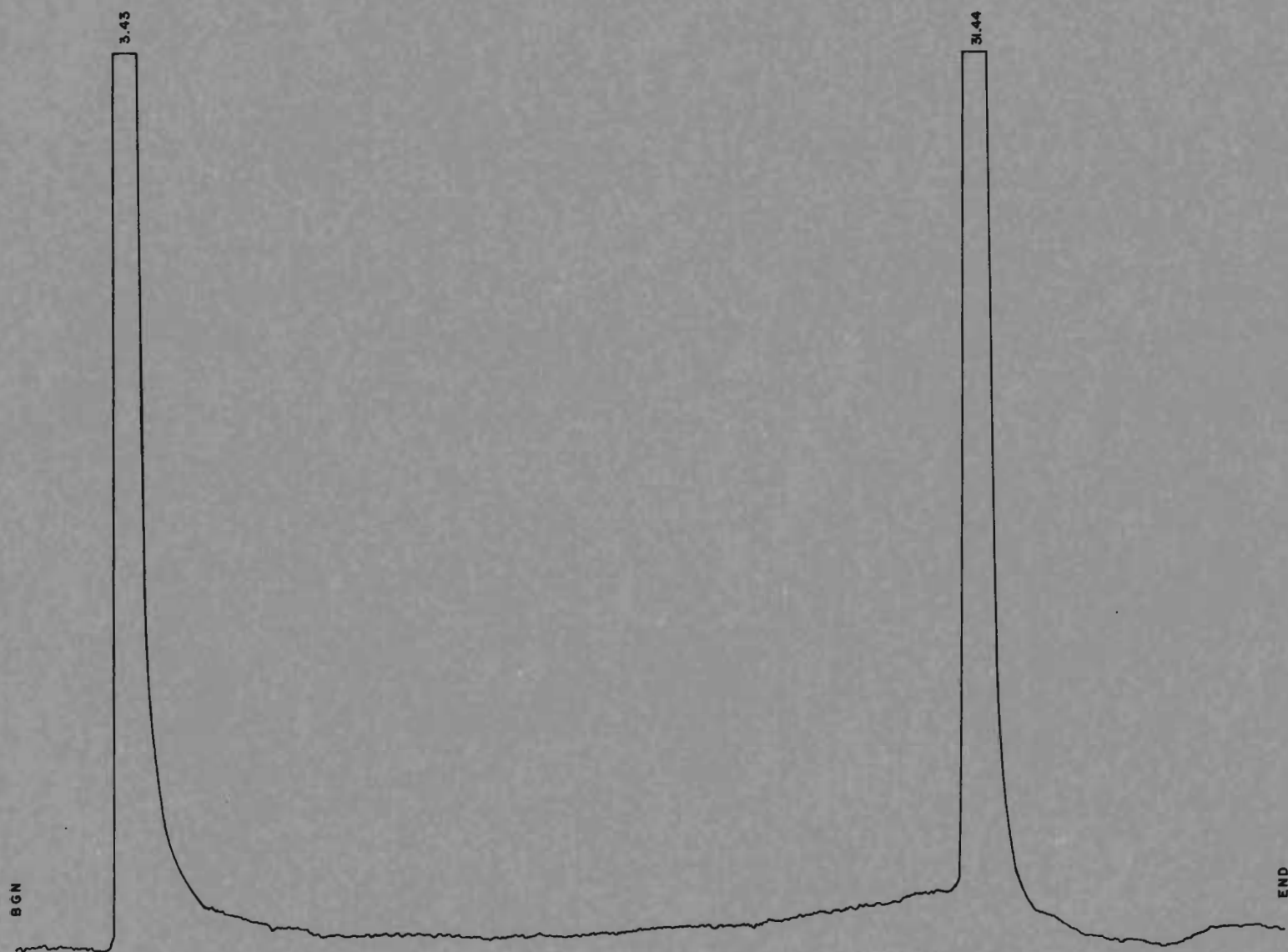


FIGURA 31. Cromatograma para el tratamiento 3 del diseño Plackett-Burman II.

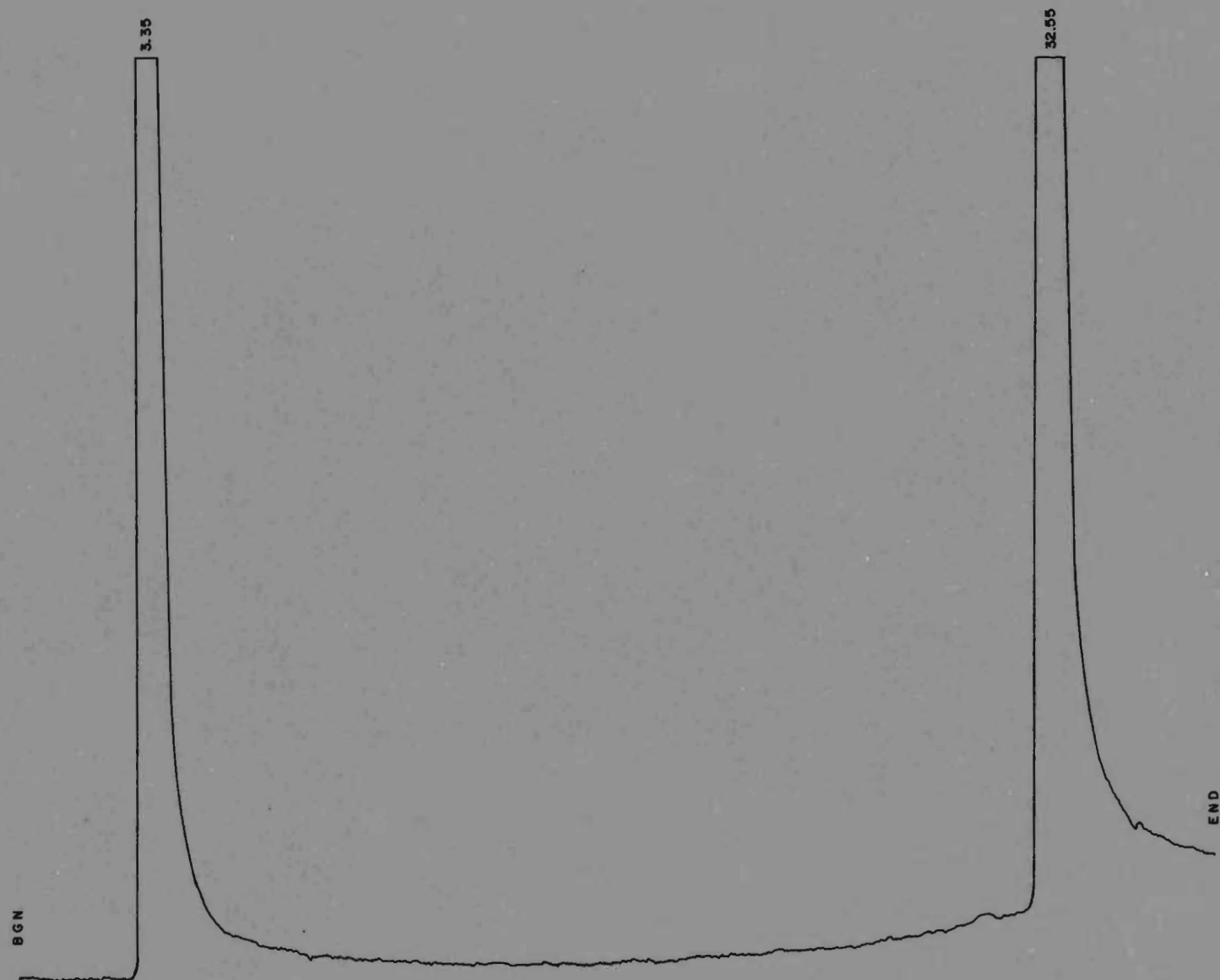


FIGURA 32, Cromatograma para el tratamiento 4 del diseño Plackett-Burman II.

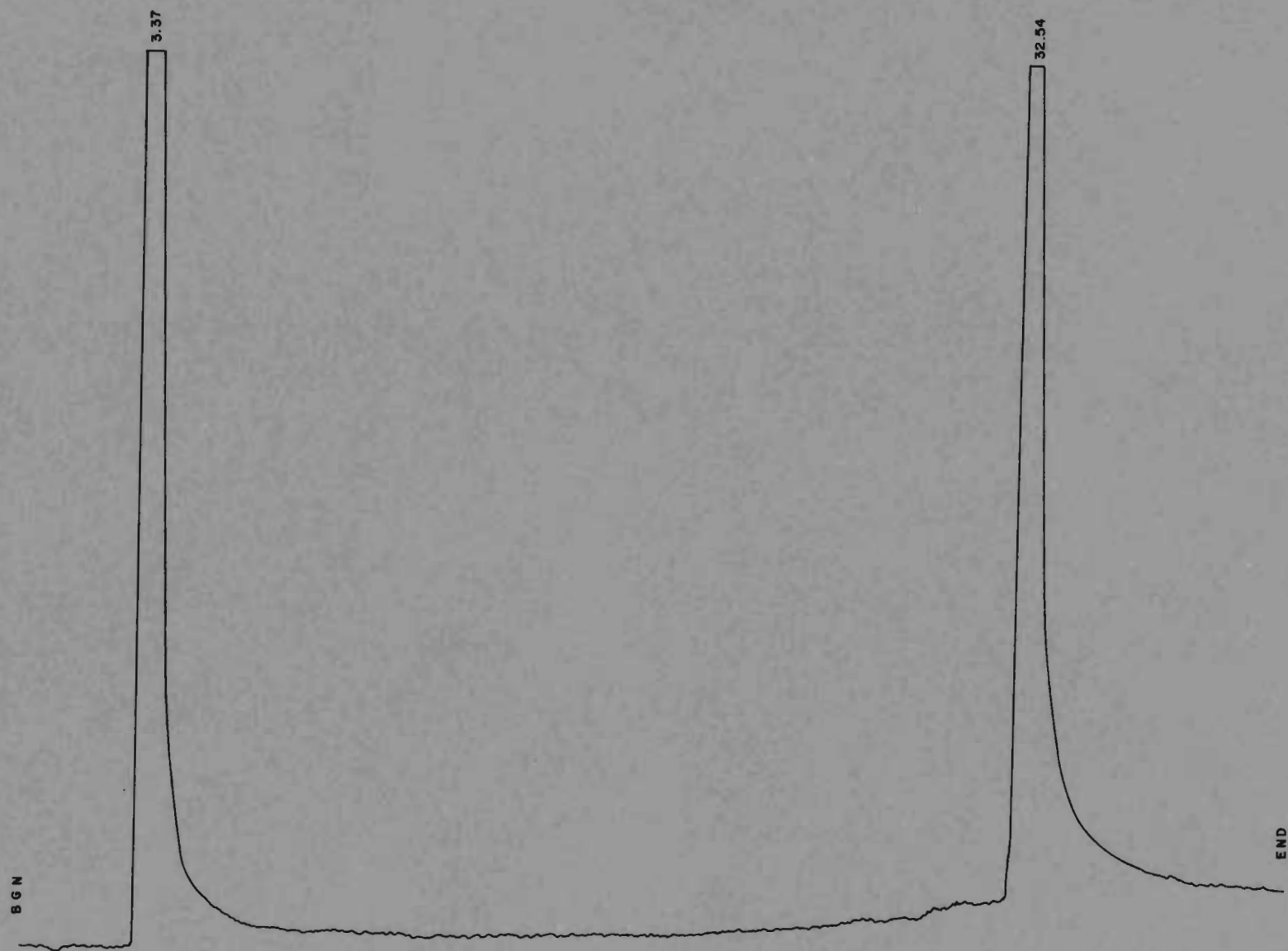


FIGURA 33. Cromatograma para el tratamiento 5 del diseño Plackett - Burman II.

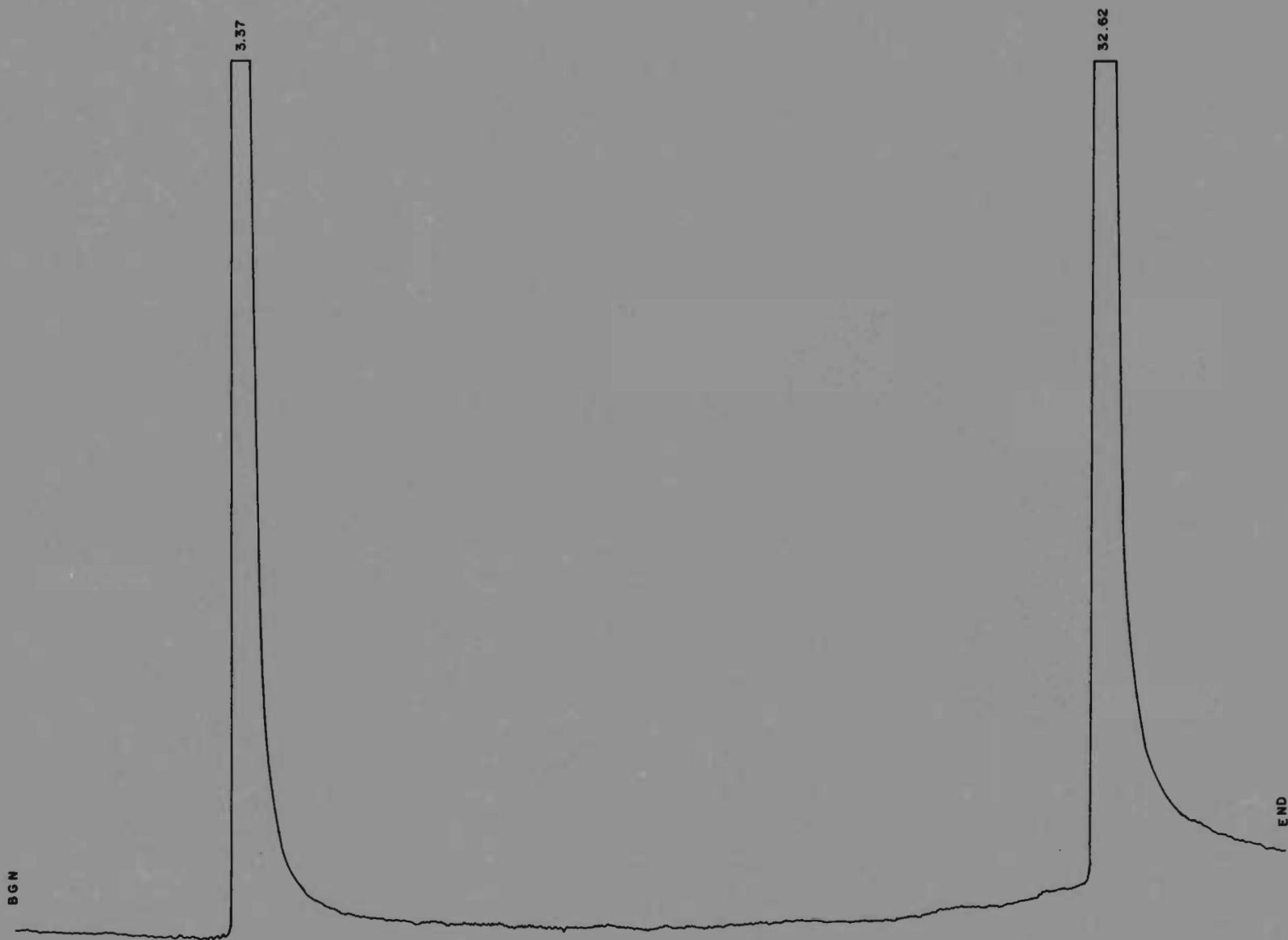


FIGURA 34. Cromatograma para el tratamiento 6 del diseño Plackett - Burman II.

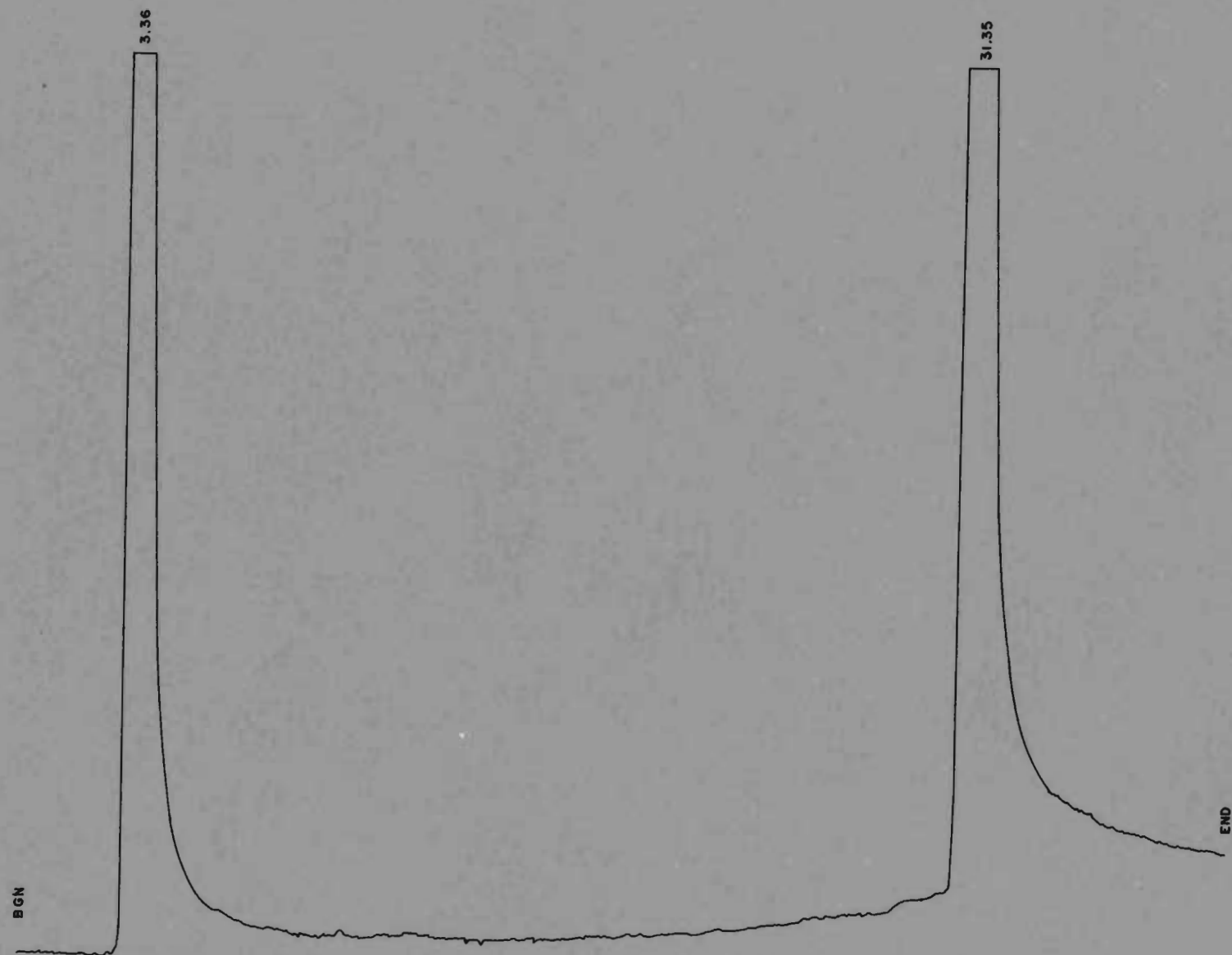


FIGURA 35. Cromatograma para el tratamiento 7 del diseño Plackett-Burman II.

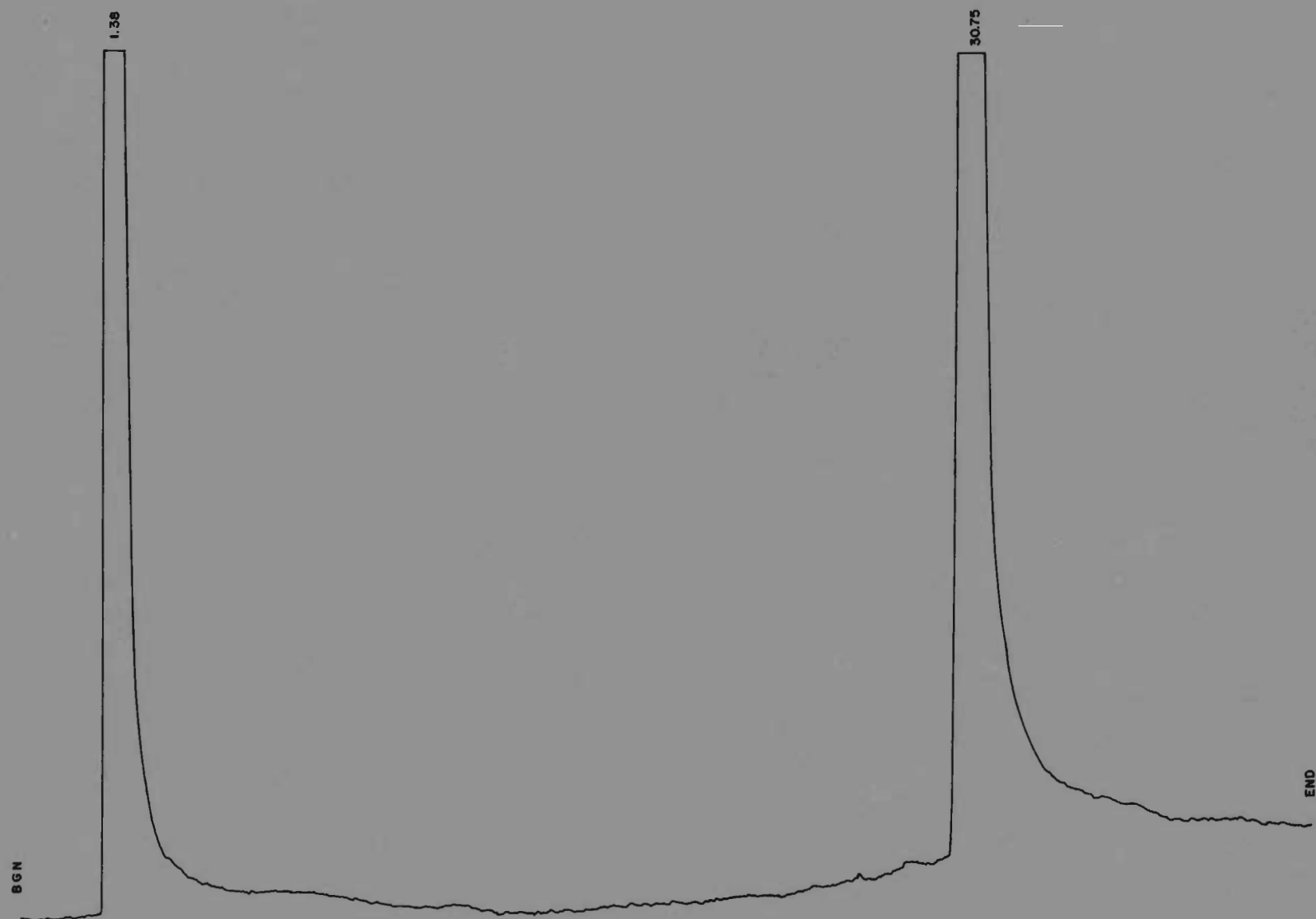


FIGURA 36. Cromatograma para el tratamiento 8 del diseño Plackett-Burman II.

TABLA 24. Areas de los picos de los cromatogramas correspondientes a los tratamientos 1 a 8 del segundo diseño de Plackett-Burman .

Tratamiento	Figura	Anilina		Picos restantes diferentes al solvente. Area	Area total	% Area anilina
		T.R.	Area			
1	29	30.75	27.4252	0.00	27.4252	100
2	30	32.20	20.4985	0.103	20.6015	99.5
3	31	32.55	21.0688	0.026	21.0948	99.8
4	32	32.54	8.8204	0.00	8.8204	100
5	33	31.35	34.1145	0.0699	34.1844	99.8
6	34		10.0761	0.0299	10.1060	99.7
7	35	31.44	21.2467	0.0640	21.3107	99.6
8	36	32.62	16.0153	0.0819	16.0972	99.5

grado de conversión de cada tratamiento.

En la Tabla 25 se reportan los efectos y significancia de cada variable estudiada en el diseño de Plackett-Burman II.

Los cálculos se realizan de la misma forma como se realizaron en el primer diseño Plackett-Burman.

REDUCCION DE LA RELACION MOLAR HIERRO:NITROBENCENO.

Con el fin de reducir la cantidad de hierro utilizada en

TABLA 25. Efecto y significancia de las variables del diseño Plackett-Burman II.

Variable	Efecto	Significancia	Nivel de significancia
1. Relación molar hierro:nitrobenceno	0.08	0.52	60-70
2. Emulsificante	0.075	0.488	60-70
3. <u>Dummy</u>	0.115	0.748	70-75
4. Relación molar HCl:nitrobenceno	-0.175	-1.138	80-90
5. <u>Dummy</u>	0.24	1.56	80-90
6. Relación molar urea:nitrobenceno	0.165	1.073	80-90
7. <u>Dummy</u>	0.10	0.006	

Varianza :	0.0236		
Error estándar :	0.1554		

el proceso de reducción de nitrobenceno a anilina, se llevaron a cabo cinco experimentos, de acuerdo al procedimiento del numeral 3.3.1.3.

Las formulaciones correspondientes a estos cinco ensayos se presentan en la Tabla 26.

Para cada experimento se obtuvieron los resultados que se observan en la Tabla 27.

TABLA 26. Formulaciones de los experimentos para reducir la relación molar hierro:nitrobenceno.

Experimento	Nitrobenceno [ml]	Agua [ml]	HCl 30% [ml]	Urea [g]	NaOH [g]	Hierro [g]	Relación molar hierro:nitrobenceno
1	213	270	32	42	25	340	2,94:1
2	213	270	32	42	25	320	2,77:1
3	213	270	32	42	25	300	2,59:1
4	213	270	32	42	25	280	2,42:1
5	213	270	32	42	25	260	2,24:1

TABLA 27. Resultados de los experimentos para reducir la relación molar hierro:nitrobenceno.

Experimento	Capa orgánica seca		Capa acuosa	Rendimiento
	[ml]	d [g/ml]	[ml]	
1	166	1.04	1040	86
2	170	1.04	1040	90
3	170	1.04	980	90.6
4	170	1.04	1020	90.5
5	---	----	----	----

Los volúmenes de capa orgánica y capa acuosa que se reportan en la Tabla 27 corresponden al resultado de la separación de capas después de llevar a cabo el salting-out, según como se indica en el numeral 3.3.1.1.

Los porcentajes de rendimientos reportados para cada uno de los cuatro experimentos son calculados mediante un análisis cuantitativo realizado por medio de cromatografía de gases, utilizando el método de normalización interna⁴.

Los cromatogramas correspondientes a este análisis cuantitativo se encuentran en las Figuras 37 a 43 según como lo indica la Tabla 28.

Los cromatogramas se corrieron en un cromatógrafo PERKIN-ELMER 900, bajo las siguientes condiciones:

COLUMNA

Fase estacionaria	: BDS (Butano Diol Succinato)
Soporte sólido	: Cromosorb W HMDS
% Fase estacionaria	: 8%
Tamaño de la red	: 80/100
Longitud	: 20 pies

⁴GROB, Robert L. Modern practice of gas chromatography. New York, Wiley, 1977. Capítulo 4.

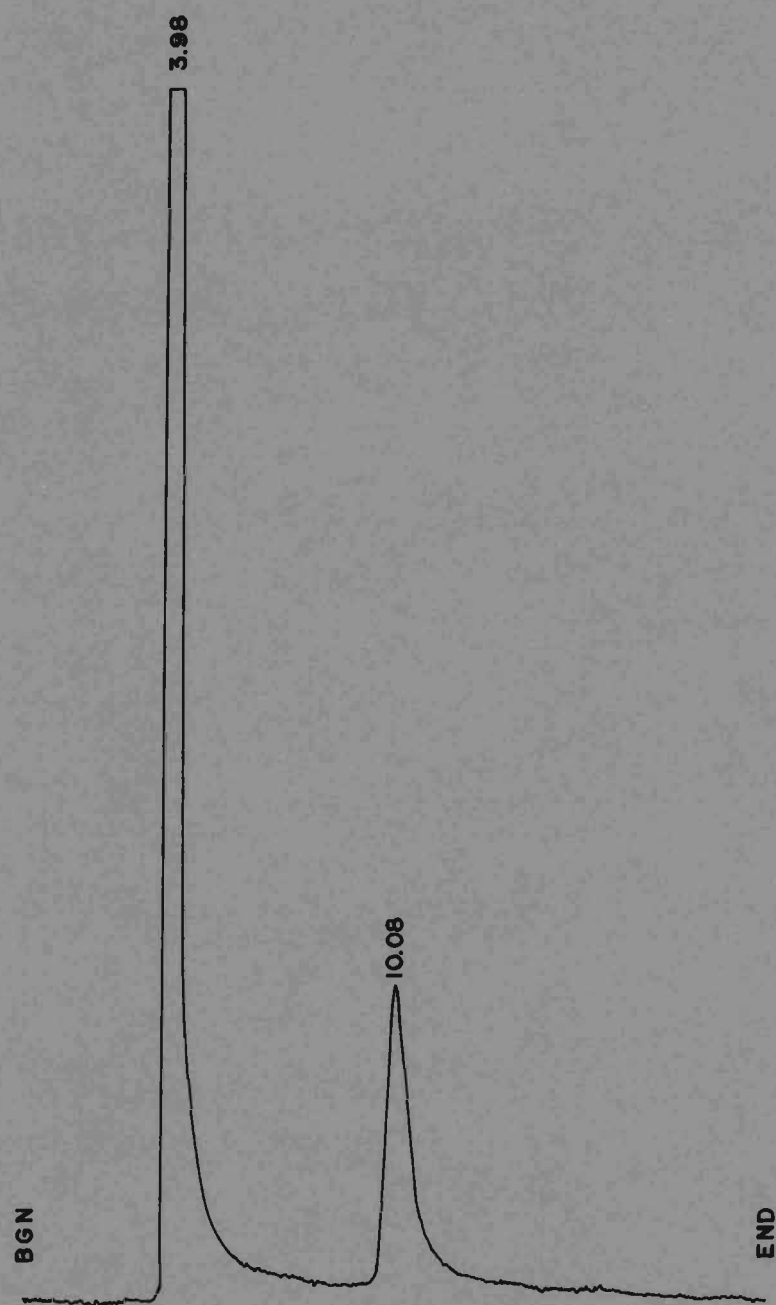


FIGURA 37. Cromatograma del patrón de anilina en tolueno.



FIGURA 38. Cromatograma para el experimento I, relación hierro-nitrobenceno 2.94 : 1.

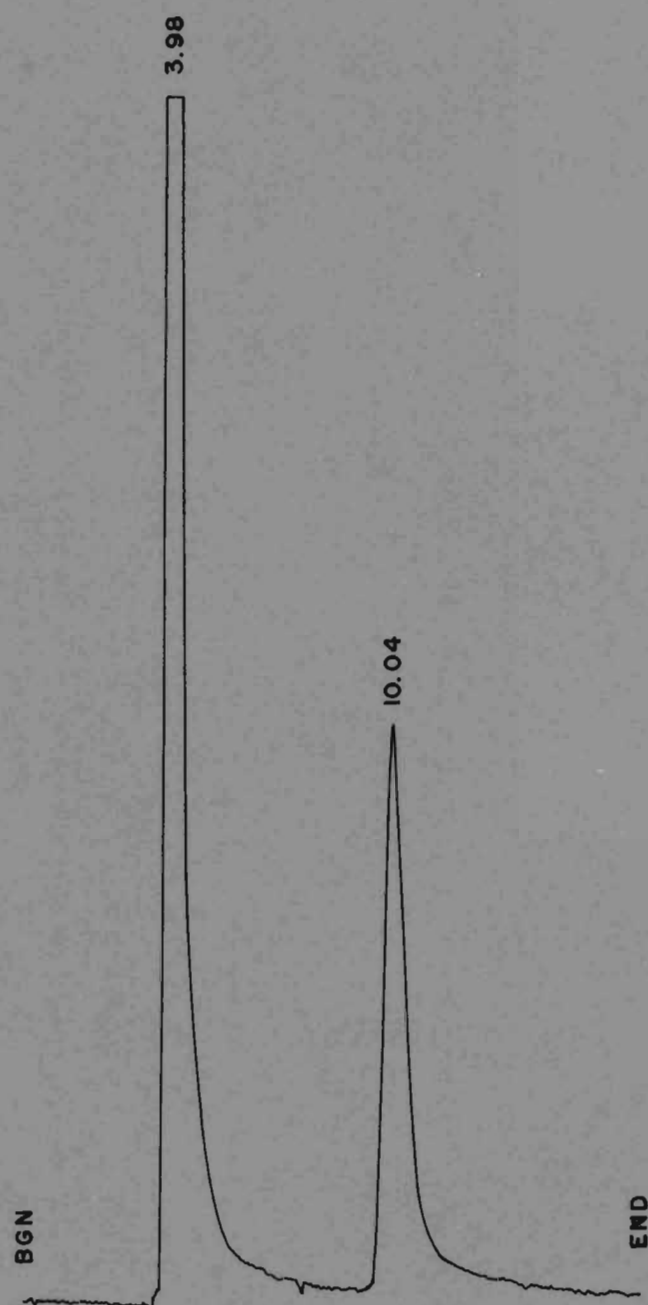


FIGURA 39. Cromatograma para el experimento 2 relación hierro-nitrobenceno 2.77 : 1.

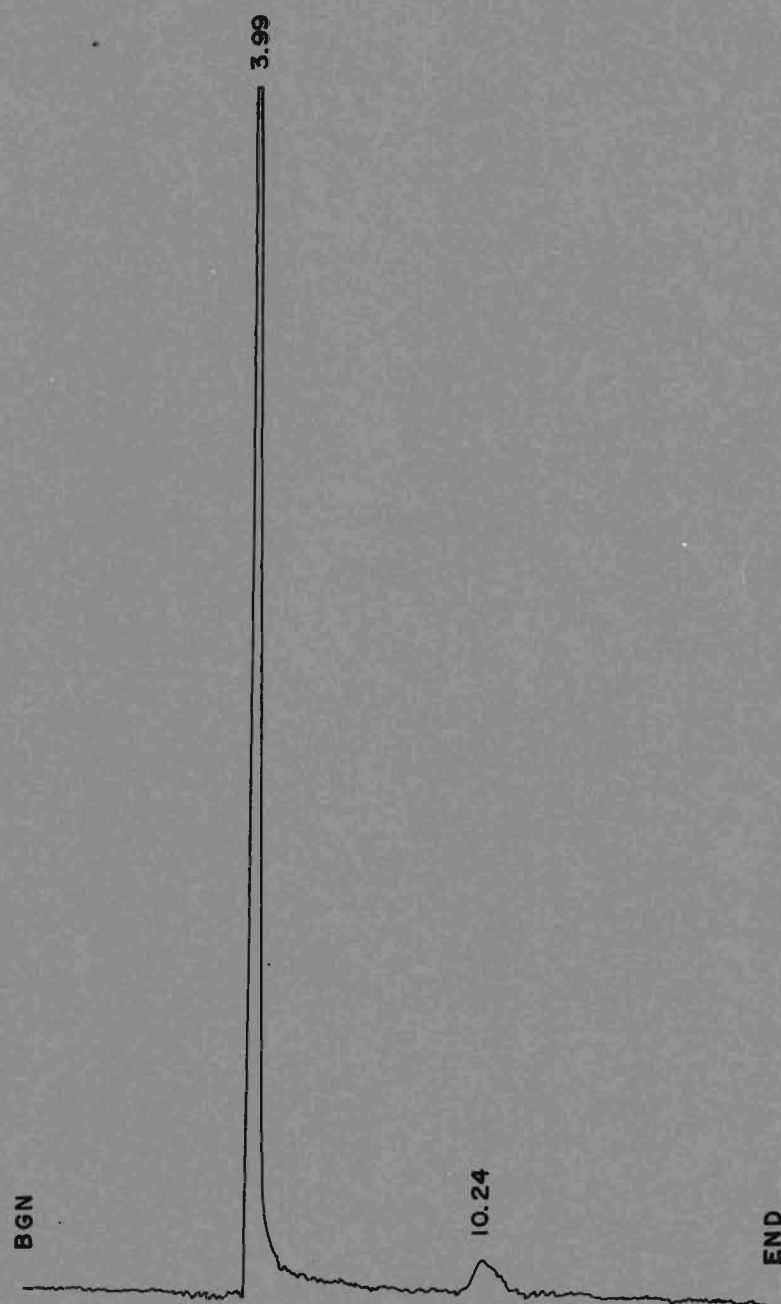


FIGURA 40. Cromatograma del experimento 3, relación hierro-nitrobenceno 2.59 : 1.

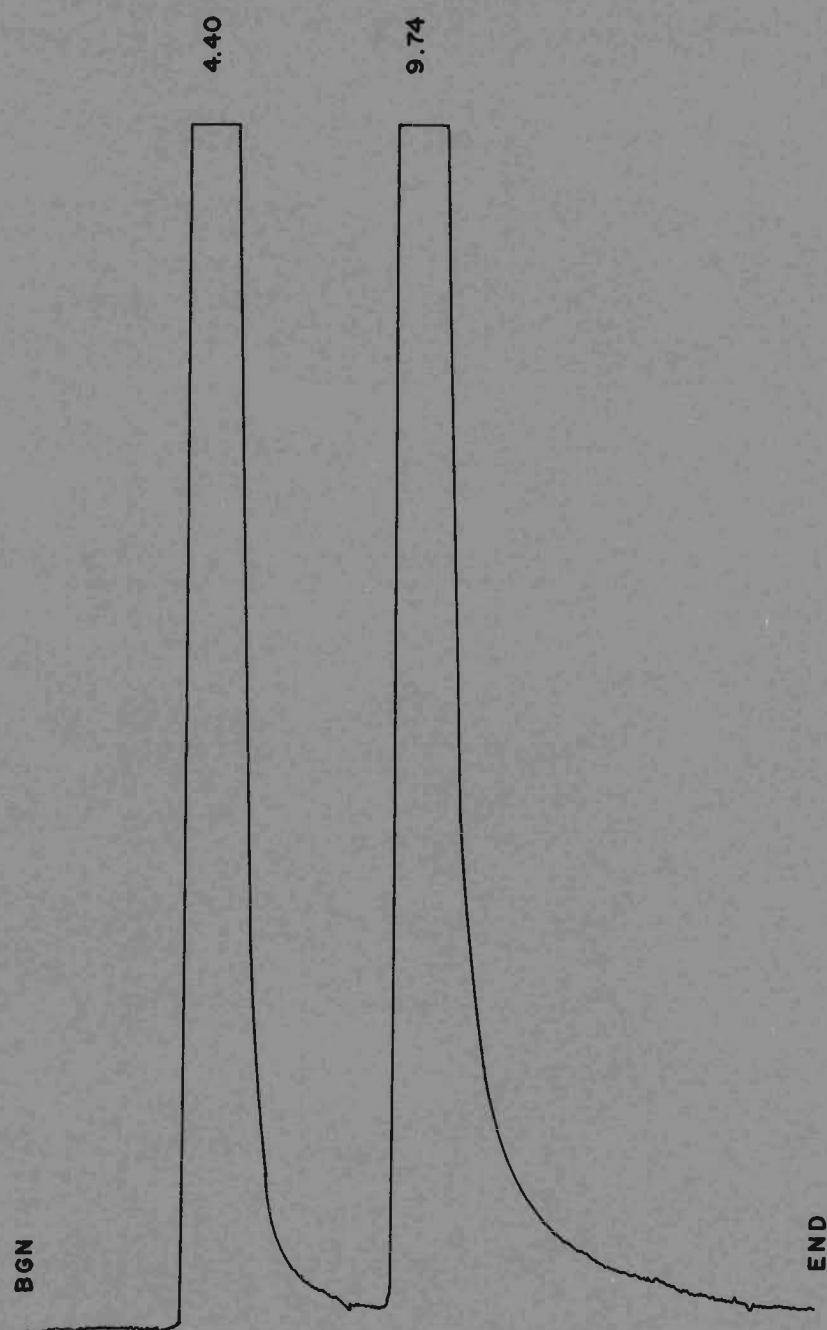


FIGURA 41. Cromatograma del experimento 4, relación hierro-nitrobenceno 2.42 : 1.

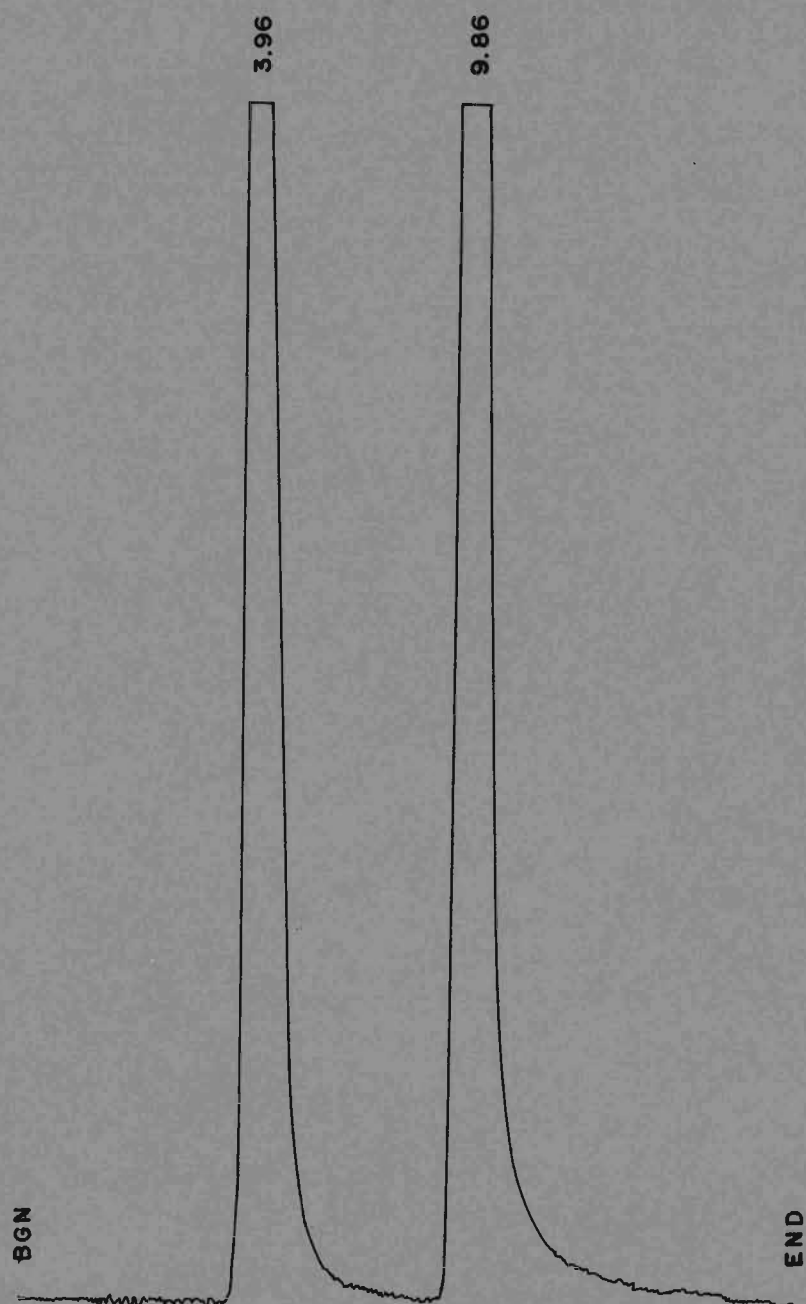


FIGURA 42. Cromatograma de la anilina utilizada en la síntesis de acetanilida.

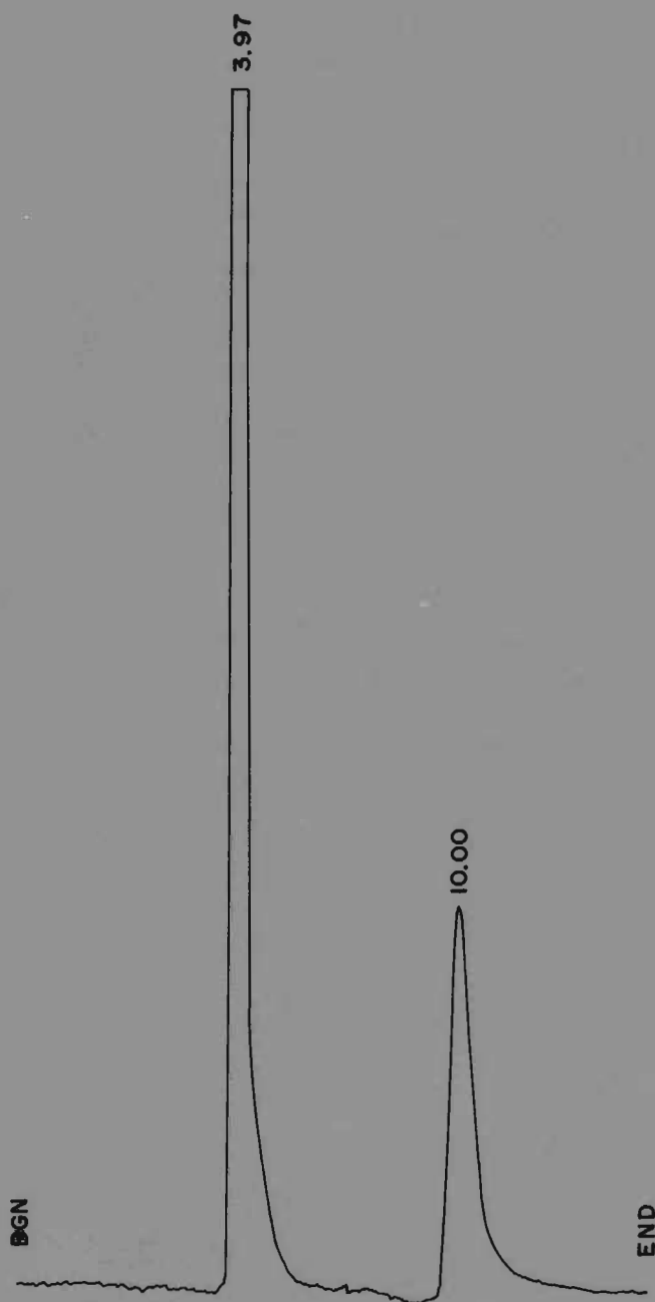


FIGURA 43. Cromatograma del experimento 4, relación hierro-nitrobenzene 2.42 : 1.

Diámetro externo : 1/8"
 Material : Acero
 Gas de arrastre : Argón
 Presión del gas : 20 psi
 Temperatura del inyector : 200°C
 Temperatura del detector : 200°C
 Proceso : Isotérmico a 170°C.

Bajo las anteriores condiciones:

Factor de respuesta para anilina = 0,7539

Tiempo de retención = 10.08 minutos.

TABLA 28. Figuras correspondientes a los cromatogramas de cada uno de los experimentos para reducir la relación molar hierro:nitrobenceno.

Figura	Muestra
37	Patrón de 15 ml de tolueno + 1 ml anilina analítica.
38	Experimento No. 1
39	Experimento No. 2
40	Experimento No. 3
41	Experimento No. 4
42	Anilina para síntesis de acetanilida.
43	Experimento No. 4

TABLA 29. Porcentaje teórico de anilina en cada muestra sometida a cromatografía de gases.

Experimento	Muestra	% anilina
1	15 ml de tolueno + 0,75 ml de anilina	5.45
2	15 ml de tolueno + 0,85 ml de anilina	6.15
3	15 ml de tolueno + 1,10 ml de anilina	7.90
4	15 ml de tolueno + 0,95 ml de anilina	6.90

Para el análisis de las muestras es necesario tener en cuenta que la preparación de las muestras fue como se indica en la Tabla 11.

A continuación se realiza el cálculo cuantitativo de la muestra del experimento uno, los restantes se hacen de igual manera.

CROMATOGRAMA FIGURA 38.

Componente	Area del pico	% Area	Area F	% Peso
Tolueno	15,4009	96,01	15,4009	94.78
Anilina	0,6395	3,99	0,8402	5,22
	<u>16,0404</u>	<u>100,00</u>	<u>16,2491</u>	

TABLA 30. Resultados cuantitativos para cada muestra, obtenidos mediante cromatografía de gases.

Figura	Experimento	% Anilina	% Anilina
38	1	5.45	5.22
39	2	6.15	6.05
40	3	7.90	7.80
43	4	6.90	6.80

Para efecto de los cálculos se despreciaron las áreas de los picos restantes reportados en cada cromatograma, debido a que las áreas son muy pequeñas y no corresponden a picos propiamente definidos.

En la Tabla 30 se reportan los datos de porcentaje de anilina de las muestras de los experimentos uno a cuatro.

El cálculo de rendimiento reportado en cada experimento se realiza así:

EXPERIMENTO 1

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\% \text{ anilina calculado}}{\% \text{ anilina teórico}} \left[\begin{array}{c} \text{Volumen} \\ \text{capa orga-} \\ \text{nica seca} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{densidad} \\ \text{PM anilina} \end{array} \right] \frac{1}{\text{moles nitrobenzeno}}$$

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{5,22}{5,45} * 166 \text{ ml} * 1,04 \frac{\text{g}}{\text{ml}} * \frac{1}{93 \text{ g/mol}} * \frac{1}{2,07 \text{ mol}}$$

$$\% \text{ Rendimiento} = 86\%$$

4146

ANEXO 2. Análisis de varianza de una entrada.

La primera parte de los experimentos descritos en el numeral 3.3.2, se realizó con el fin de obtener la información necesaria para la prueba de la hipótesis que puede resumirse en una Tabla de análisis de varianza (ANOVA). El modelo matemático que se plantea en un análisis de varianza de una entrada es el siguiente:

$$\begin{array}{c}
 i_1 \\
 j_1 \text{ (tolueno)} \\
 i_2 \\
 Y_{i,j} = \mu_j + e_{i,j} \\
 i_1 \\
 j_2 \text{ (benceno)} \\
 i_2
 \end{array}$$

Cada término del modelo tiene el siguiente significado:

$Y_{i,j}$ = Valor de la medida de desempeño que se está analizando, es decir, el rendimiento en los

crudos de acetanilida correspondientes a la observación (i) en el nivel (j).

K = Número de niveles del factor que se está considerando, el factor es el agente azeotrópico con dos niveles, el benceno y el tolueno.

n_j = Número de observaciones correspondientes al nivel (j).

μ_j = Valor esperado de la respuesta correspondiente al nivel (j).

μ = Parámetro que puede considerarse como una medida del efecto común a todos los niveles, por lo general este parámetro se conoce como la gran media.

α_j = Parámetro que mide el efecto del nivel (j) medido desde la gran media. Es igual a la diferencia entre el valor esperado correspondiente al nivel (j) y la gran media:

$$\alpha_j = \mu_j - \mu$$

$e_{i,j}$ = Componente aleatorio presente en la observación (i) correspondiente al nivel (j). Este

componente se conoce ordinariamente como el término error y puede provenir de dos fuentes principales:

- a) Errores de medida presentes en toda medición experimental.
- b) Fuentes externas de variación que no están siendo controladas y que pueden incidir sobre el comportamiento de la respuesta que se está analizando.

En el análisis de varianza de una entrada se desea determinar si hay diferencias entre los valores de los crudos de acetanilida correspondiente a los niveles del factor que se está analizando.

La hipótesis nula que se emplea en análisis de varianza de una entrada es de la forma siguiente:

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu$$

Lo cual implicaría que:

$$\sum_{j=1}^2 \alpha_j = 0$$

Por lo tanto H_0 se acostumbra a escribir con más frecuencia en la siguiente forma:

$$H_0 : \alpha_1 = \alpha_2 = 0$$

La hipótesis alterna es:

$$H_1 : \text{Al menos un } \alpha_j, j = 1, 2 \text{ es diferente de cero}$$

DEDUCCION DE LA ECUACION FUNDAMENTAL DEL ANALISIS DE
VARIANZA DE UNA ENTRADA:

Partiendo de la siguiente identidad,

$$Y_{1,j} - \bar{Y}_{..} = Y_{1,j} - \bar{Y}_{.,j} + \bar{Y}_{.,j} - \bar{Y}_{..}$$

y elevando al cuadrado ambos lados de la igualdad se
obtiene:

$$(Y_{1,j} - \bar{Y}_{..})^2 = (Y_{1,j} - \bar{Y}_{.,j})^2 + (\bar{Y}_{.,j} - \bar{Y}_{..})^2 + \\ (Y_{1,j} - \bar{Y}_{.,j})^2(\bar{Y}_{.,j} - \bar{Y}_{..})^2$$

Donde $\bar{Y}_{..}$ es la media muestral para todas las
observaciones en la población y $\bar{Y}_{.,j}$ es la media muestral
para las observaciones de la población (j).

$$\bar{Y}_{..} = \frac{\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 Y_{i,j}}{N} \qquad Y_{1,j} = \frac{\sum_{i=1}^2 Y_{i,j}}{2}$$

$$N = \sum_{j=1}^2 n_j$$

Sumando sobre todas las observaciones se obtiene:

$$\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 (Y_{i,j} - \bar{Y}_{..})^2 = \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 (Y_{i,j} - Y_{.j})^2 +$$

$$\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 (Y_{.j} - \bar{Y}_{..})^2 +$$

$$2 \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 (Y_{i,j} - \bar{Y}_{.j})(\bar{Y}_{.j} - \bar{Y}_{..})$$

El último término al lado derecho de la igualdad anterior es igual a cero ya que:

$$\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 (\bar{Y}_{i,j} - \bar{Y}_{.j})(\bar{Y}_{.j} - \bar{Y}_{..}) =$$

$$\sum_{j=1}^2 (\bar{Y}_{.j} - \bar{Y}_{..}) \sum_{i=1}^2 (Y_{i,j} - \bar{Y}_{.j})$$

Y

$$\sum_{j=1}^2 (Y_{1,j} - \bar{Y}_{.,j}) = 0$$

Por lo tanto:

$$\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 (Y_{i,j} - \bar{Y}_{..})^2 = \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 (Y_{i,j} - \bar{Y}_{.,j})^2 +$$

$$\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 (\bar{Y}_{.,j} - \bar{Y}_{..})^2$$

La ecuación anterior se conoce como la ecuación fundamental del análisis de varianza de una entrada.

La sumatoria en el lado izquierdo de la igualdad es la suma de los cuadrados de las desviaciones de las observaciones con respecto a la media muestral cuando se consideran todas las observaciones como una muestra aleatoria proveniente de la misma población.

Esta sumatoria se conoce como la suma de los cuadrados total y se representa en forma abreviada por SCT (SCT/σ^2).

La primera sumatoria en el lado derecho de la igualdad se conoce como la suma de cuadrados dentro de los niveles (o tratamientos como ordinariamente se denomina a los niveles

del factor). Si $Y_{.j}$ es un estimador de μ_j , $(Y_{1j} - Y_{.j})$ es el residuo correspondiente al error e_{1j} . Por eso, esta suma de cuadrados se conoce como la suma de los cuadrados debida a los errores y se representa por SCE (SCE/σ^2).

La segunda sumatoria del lado derecho se conoce como la suma de los cuadrados entre niveles o tratamientos y se representa como SC de los niveles.

Por lo tanto la variable aleatoria "F" queda definida como:

$$F = \frac{\frac{SC_{\text{niveles}}}{\sigma^2 * (K-1)}}{\frac{SCE}{\sigma^2 * (N-K)}} = \frac{\frac{SC_{\text{niveles}}}{(K-1)}}{\frac{SCE}{(N-K)}}$$

La cual es una estadística que bajo la validez de la hipótesis nula tiene una distribución "F" con (K-1) grados de libertad en el denominador y (N-K) grados de libertad en el denominador.

Los términos $(SC_{\text{niveles}})/(K-1)$ y $(SCE)/(N-K)$ se conocen como cuadrados medios.

Con las observaciones presentadas es fácil el diseño de una prueba de hipótesis para la hipótesis nula definida

anteriormente.

La información necesaria para la prueba de hipótesis se puede resumir en una tabla de análisis de varianza (ANOVA) que tiene la forma de la Tabla 31.

TABLA 31. Tabla de análisis de varianza.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
Entre niveles	$K - 1$	SCniveles	$\frac{SC_{niv}}{K - 1}$	$\frac{SC_{Mniveles}}{SCEM}$
Dentro de niveles	$N - K$	SCE	$\frac{SCE}{N - K}$	
Total	$N - 1$	SCT		

ANEXO 3. Diseño factorial 2^3

Para el caso particular del diseño factorial elaborado para determinar el efecto de los factores escogidos sobre el rendimiento de los crudos de acetanilida, se tienen las combinaciones de factores que se presentan en la Tabla 32.

TABLA 32. Matriz de las variables codificadas del diseño factorial 2^3 .

Número del experimento	Factores			
	Tolueno (A)	AcOH (B)	Tiempo (C)	Condiciones
1	+	+	+	abc
2	+	+	-	ab
3	+	-	+	ac
4	+	-	-	a
5	-	+	+	bc
6	-	+	-	b
7	-	-	+	c
8	-	-	-	(1)

TABLA 33. Niveles de los factores de diseño 2³

Factor	Nivel	
	Inferior (-)	Superior (+)
(A) Tolueno	5 ml	10 ml
(B) AcOH	25 %	40 % (Exceso)
(C) Tiempo	5 horas	8 horas

Los niveles correspondientes a cada factor quedan ilustrados en la Tabla 33.

Este diseño se representa geométricamente en la Figura 44.

El cálculo de los efectos se realiza de acuerdo a las combinaciones expuestas en la Tabla 34.

Los efectos de los factores y de sus interacciones, se calculan restando la respuesta promedio del nivel bajo de cada factor a la respuesta promedio del nivel alto de cada factor, por ejemplo:

Efecto principal del tolueno = (Respuesta promedio del
rendimiento de crudos con
10 ml de tolueno) -

(Respuesta promedio del
rendimiento de crudos con 5
ml de tolueno)

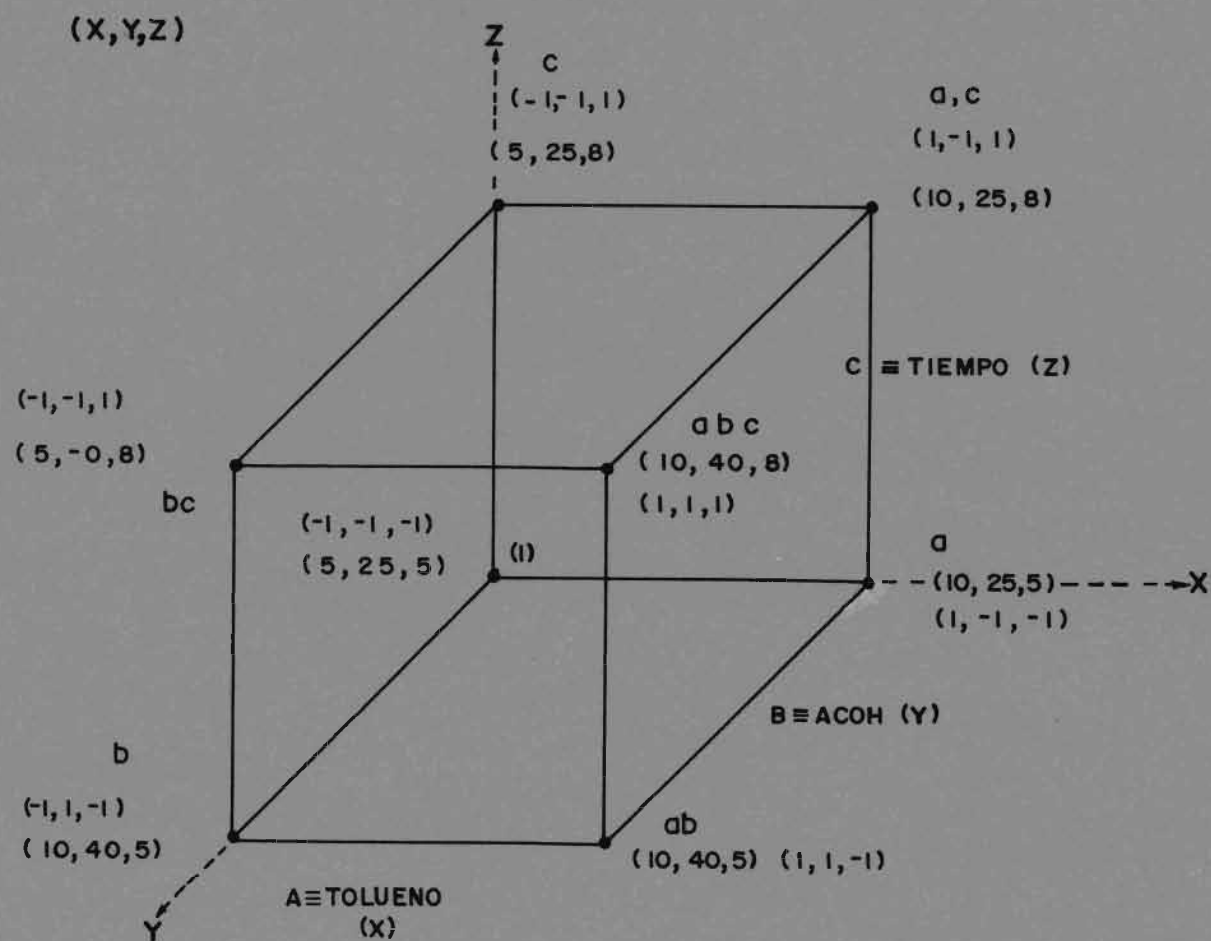


FIGURA 44. Representación geométrica del diseño factorial para evaluar el rendimiento de los crudos de acetanilida.

TABLA 34. Niveles de las combinaciones para el cálculo de los efectos principales y de sus interacciones.

Combinación de Tratamientos	Factores principales			Interacciones			
	(A)	(B)	(C)	(AB)	(AC)	(BC)	(ABC)
(1)	-	-	-	+	+	+	-
c	-	-	+	+	-	-	+
b	-	+	-	-	+	-	+
bc	-	+	+	-	-	+	-
a	+	-	-	-	-	+	+
ac	+	-	+	-	+	-	-
ab	+	+	-	+	-	-	-
abc	+	+	+	+	+	+	+

De acuerdo con la Tabla 34 esto corresponde a:

$$\text{Efecto principal del tolueno} = [a + ab + ac + abc]/4 - [(1) + c + b + bc]/4$$

A partir de los datos de la última columna de la Tabla 13 se tiene que:

$$\begin{aligned} \text{Efecto principal del tolueno} &= (91 + 82,2 + 96,4 + 99,3)/4 \\ &\quad - (94 + 95,4 + 95,4 + 102,1)/4 \\ &= 93,73 - 96,73 \end{aligned}$$

$$= - 3,00$$

De igual manera se realiza el cálculo de los demás efectos y de sus interacciones.

A partir de los efectos calculados es posible construir una tabla de análisis de varianza para este diseño teniendo en cuenta que el cálculo de la suma de cuadrados de los efectos se realiza de la siguiente manera:

$$\text{Suma de cuadrados} = R(2)^{n-2} * (\text{efecto})^2$$

Donde:

R = Número de réplicas (1)

n = Número de factores (3)

A partir de los efectos calculados es posible calcular la suma de cuadrados medios, donde el grado de libertad para los efectos principales y de sus interacciones es igual a uno:

$$\text{Suma de cuadrados medios} = (\text{Suma de cuadrados}) / (\text{grados de libertad})$$

La suma de cuadrados del error se expresa así:

$$\text{Suma de cuadrados del error} = \sum_{i=1}^4 (U - R_i)^2$$

Donde :

$$U = \sum_{i=1}^9 (\text{Respuesta del experimento } i)$$

R_i : Representa a cada una de las cuatro respuestas obtenidas al realizar experimentos con los niveles medios de los factores.

La suma de los cuadrados medios del error es el cociente de la suma de cuadrados del error sobre los grados de libertad.

El cociente de la suma de cuadrados medios de los factores (y de sus interacciones) sobre la suma de los cuadrados medios del error, se le denomina **factor F calculado**. Este factor se compara con los valores tabulados para los diferentes niveles de significancia, teniendo en cuenta que el grado de libertad del numerador es uno y el del denominador es tres. Por ejemplo para un nivel de significancia del 95% el F tabulado sería:

$$F(1, 3, 0,95) = 10,1$$

El modelo matemático correspondiente a un diseño factorial 2^3 es:

$$Y = U + A + B + C + AB + AC + BC + ABC + \text{ERROR}$$

Los coeficientes de este modelo se obtienen de dividir los respectivos efectos sobre dos.

ANEXO 4. Higiene industrial

NOMBRE	FORMULA	PESO MOLECULAR
Anilina	$C_6H_5NH_2$	93,12

SINONIMOS: Aminobenceno, fenilamina o aceite de anilina.

DATOS FISICOS

PUNTO DE EBULLICION	185 °C	GRAVEDAD ESPECIFICA	1,02
PUNTO DE FUSION	-6,2 °C	COLOR - OLOR	Aceitoso
DENSIDAD DE VAPOR		SOLUBILIDAD EN AGUA A 20°C	
ESTADO FISICO	líquido		

DATOS DE PELIGRO DE EXPLOSION E INCENDIO

FLASH POINT

70°C. Temperatura de ignición 770°C. Límite de inflamabilidad 1,3%

MEDIO DE EXTINCION ☒ AGUA ☐ ESPUMA ☒ CO2 ☒ QUIMICO SECO

EQUIPO DE PROTECCION Equipo de presión positiva.

CASOS INUSUALES DE INCENDIO/EXPLOSION Puede incendiarse violentamente cuando entra en contacto con HNO_3 concentrado.

DATOS DE REACTIVIDAD

ESTABILIDAD	☒ CONDICIONES NORMALES	CONDICIONES A EVITAR	R_c
	☐ CONDICIONES DE INCENDIO		
INCOMPATIBILIDAD	☐ AGUA ☐ ACIDOS ☐ BASES ☒ MATERIALES OXIDANTES		
	☒ OTROS Reacciona violentamente con BCl_3		

PELIGRO DE DESCOMPOSICION

DESCOMPOSICION	☐ PUEDE OCURRIR	CONDICIONES A EVITAR	Exposición a la luz y al aire.
	☒ NO OCURRE		

DATOS DE PELIGRO A LA SALUD

INGESTION ORAL

Altamente tóxica. TDL:orale ratas LD₅₀ 440 mg/kg

CONTACTO CON LOS OJOS Causa irritación y disminuye la capacidad visual.

CONTACTO CON LA PIEL Causa irritación.

ABSORCION PIEL Se absorbe peligrosamente.

INHALACION Dolor de cabeza, cianosis, confusión mental y convulsiones.

EFFECTOS DE SOBREXPOSICION TLV 5 ppm (19 mg/m³). Es un supuesto agente cancerígeno.

PRIMEROS AUXILIOS Lave los ojos con agua durante 15 minutos, las demás áreas del cuerpo con agua y jabón. Determine el grado de metahemoglobinemia cada hora. Si es del 30% o menos suministre jugos de frutas dulces, si es mayor del 30% suministre oxígeno, si es superior al 50% suministre en forma intravenosa 1 litro de glucosa al 5% junto con ácido ascórbico, si es mayor del 60% trate en forma intravenosa con azul de metileno al 1%. Haga lavado gástrico. Transfusión si es necesario.

PROCEDIMIENTO PARA DERRAMES

DERRAMES Mezcle con arena y agregue la mezcla a un balde, adicione un exceso de ácido clorhídrico diluido (1:2), separe el ácido después de 24 horas, neutralícelo drénelo por la alcantarilla.

DISPOSICION DE DESECHOS Mezcle con un solvente inflamable (alcohol) y queme en un horno.

PROTECCION

VENTILACION	☐ LOCAL COMPLETA	☐ ESPECIAL
	☒ MECANICA	☐ OTRA

RESPIRACION PERSONAL Máscara con filtros para vapores orgánicos.

INDUMENTARIA Use máscara para vapores orgánicos, guantes, monogafas.

PROTECCION OJOS

- ☐ NORMALMENTE NO NECESARIA ☐ GAFAS DE SEGURIDAD SIN CAMPOS LATERALES ☐ GAFAS DE SEGURIDAD CON CAMPOS LATERALES
- ☐ GAFAS PARA TRABAJO QUIMICO ☒ MONOGAFAS ☐ OTRA
-

OTROS EQUIPOS DE PROTECCION

PRECAUCIONES ESPECIALES/COMENTARIOS

PRECAUCIONES EN EL ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION Proteja contra daños físicos, en áreas frías y bien ventiladas. proteja del contacto con el aire, almacene en recipientes oscuros.

COMENTARIOS NaBH_4 se puede utilizar como estabilizante de color, 20 mg por kilo de anilina.

NOMBRE	FORMULA	PESO MOLECULAR
Nitrobenceno	$C_6H_5NO_2$	123,11

SINONIMOS Nitrobenzol, aceite de Mirvana.

DATOS FISICOS

PUNTO DE EBULLICION	211 °C	GRAVEDAD ESPECIFICA	1,2
PUNTO DE FUSION	5,6°C	COLOR - OLOR	Amarillento-almendras
DENSIDAD DE VAPOR		SOLUBILIDAD EN AGUA A 20°C	
ESTADO FISICO	líquido		

DATOS DE PELIGRO DE EXPLOSION E INCENDIO

FLASH POINT

87,7°C. Temperatura de ignición 482°C. Límite de inflamabilidad 1,8%

MEDIO DE EXTINCION ☐ AGUA ☐ ESPUMA ☒ CO2 ☐ QUIMICO SECO

EQUIPO DE PROTECCION Equipo de presión positiva.

CASOS INUSUALES DE INCENDIO/EXPLOSION

DATOS DE REACTIVIDAD

ESTABILIDAD	☒ CONDICIONES NORMALES	CONDICIONES A EVITAR
	☐ CONDICIONES DE INCENDIO	
INCOMPATIBILIDAD	☐ AGUA ☐ ACIDOS ☐ BASES ☐ MATERIALES OXIDANTES	
	☐ OTROS	

PELIGRO DE DESCOMPOSICION

DESCOMPOSICION	☐ PUEDE OCURRIR	CONDICIONES A EVITAR Cuando se calienta excesivamente, libera N_2 u óxidos de N_2 .
	☐ NO OCURRE	

DATOS DE PELIGRO A LA SALUD

INGESTION ORAL Sólo la ingestión de grandes cantidades puede causar daño, incluso la muerte. LD₅₀ oral en ratas es 640 mg/kg.

CONTACTO CON LOS OJOS Puede causar irritación y daño en la córnea.

CONTACTO CON LA PIEL Repetido contacto puede resultar en absorción de cantidades que pueden causar la muerte. Irrita y reseca la piel. LD₅₀ para piel. En rats es de 2400 - 3000 mg/kg.

ABSORCION PIEL Se absorbe peligrosamente.

INHALACION Excesiva exposición causa metahemoglobinemia e incluso la muerte. Causa debilidad, dolor de cabeza, shock, vómito. El olfato lo detecta en cantidades de 0.005 ppm.

EFFECTOS DE SOBREPONICION TLV 1 ppm. Puede causar atrofia amarilla del hígado, anemia en diferentes grados, produce hemoglobinemia. Causa alteraciones corticales. Es un supuesto agente carcinógeno.

PRIMEROS AUXILIOS Lave los ojos con agua durante 15 minutos, las demás áreas del cuerpo con abundante agua y jabón. Las prendas contaminadas deben ser inmediatamente retiradas e incineradas. Realice lavados gástricos, induzca el vómito. Se recomienda tratar con azul de metileno intravenoso para disminuir el nivel de metahemoglobinemia. TLV 1 ppm.

PROCEDIMIENTO PARA DERRAMES

DERRAMES Cubra con un agente absorbente y queme en un horno.

DISPOSICION DE DESECHOS Incinere en un horno.

PROTECCION

VENTILACION	[] LOCAL COMPLETA	[x] ESPECIAL
	[] MECANICA	[] OTRA

RESPIRACION PERSONAL Utilice máscara con filtros para vapores orgánicos. Para niveles altos de exposición use máscara de cara completa.

INDUMENTARIA Utilice guantes, monogafas, botas y máscara. Use prendas de alcohol polivinílico.

BIBLIOTECA UIS

PROTECCION OJOS

- ☐ NORMALMENTE NO NECESARIA ☐ GAFAS DE SEGURIDAD SIN CAMPOS LATERALES ☐ GAFAS DE SEGURIDAD CON CAMPOS LATERALES
- ☐ GAFAS PARA TRABAJO QUIMICO ☒ MONOGAFAS ☐ OTRA
-

OTROS EQUIPOS DE PROTECCION

PRECAUCIONES ESPECIALES/COMENTARIOS

PRECAUCIONES EN EL ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION Proteja contra daños físicos. Almacene en áreas frías y bien ventiladas.

COMENTARIOS

NOMBRE	FORMULA	PESO MOLECULAR
Benceno	C_6H_6	78,11

SINONIMOS Benzol, Ciclohexatrieno.

DATOS FISICOS

PUNTO DE EBULLICION	80,1°C	GRAVEDAD ESPECIFICA	0,879
PUNTO DE FUSION	5,5°C	COLOR - OLOR	Transparente-aromático
DENSIDAD DE VAPOR		SOLUBILIDAD EN AGUA A 20°C	
ESTADO FISICO	líquido		

DATOS DE PELIGRO DE EXPLOSION E INCENDIO

FLASH POINT
-11°C. Límite de inflamabilidad 1,3% a 7,1 %.

MEDIO DE EXTINCION ☐ AGUA ☐ ESPUMA ☒ CO2 ☒ QUIMICO SECO

EQUIPO DE PROTECCION Equipo de presión positiva.

CASOS INUSUALES DE INCENDIO/EXPLOSION

DATOS DE REACTIVIDAD

ESTABILIDAD	☒ CONDICIONES NORMALES	CONDICIONES A EVITAR Mantenga lejos de fuentes de llama.	
	☐ CONDICIONES DE INCENDIO		
INCOMPATIBILIDAD	☐ AGUA ☐ ACIDOS ☐ BASES ☒ MATERIALES OXIDANTES		
	☐ OTROS		

PELIGRO DE DESCOMPOSICION

DESCOMPOSICION	☐ PUEDE OCURRIR	CONDICIONES A EVITAR
	☐ NO OCURRE	

DATOS DE PELIGRO A LA SALUD

INGESTION ORAL LD₅₀ en ratas es 3400 - 5600 mg/kg.

CONTACTO CON LOS OJOS Puede causar irritación y dañar la córnea.

CONTACTO CON LA PIEL Exposición corta causa irritación, exposición repetida causa quemaduras.

ABSORCION PIEL Se absorbe.

INHALACION LC₅₀ en ratas es 10000 ppm por 7 horas. Causa diarrea, vómito, pérdida de conciencia.

EFFECTOS DE SOBREXPOSICION Ha mostrado causar cancer en humanos y animales. No causa efectos adversos en la reproducción. Ha mostrado actividad mutagenética en animales. Causa anemia plástica. TLV 10 ppm.

PRIMEROS AUXILIOS No induzca el vómito. Lave los ojos con agua durante 15 minutos, las demás partes del cuerpo con abundante agua y jabón. Retire al personal afectado hacia áreas bien ventiladas, retire las prendas contaminadas e incinerelas. De respiración boca a boca si es necesario. No utilice adrenalina como estimulante respiratorio.

PROCEDIMIENTO PARA DERRAMES

DERRAMES Absorba en papel, evapore en un disco de hierro y queme el papel en un horno.

DISPOSICION DE DESECHOS Rocíe en un horno y queme. La incineración se facilita mezclando con solventes más inflamables.

PROTECCION

VENTILACION	[x] LOCAL COMPLETA	[] ESPECIAL
	[] MECANICA	[] OTRA

RESPIRACION PERSONAL Para niveles bajos use máscara de vapores orgánicos. Para niveles altos use sistemas con aire.

INDUMENTARIA Utilice guantes, monogafas, botas. Use materiales tales como alcohol polivinílico y PVA.

PROTECCION OJOS

- ☐ NORMALMENTE NO NECESARIA ☐ GAFAS DE SEGURIDAD SIN CAMPOS LATERALES ☐ GAFAS DE SEGURIDAD CON CAMPOS LATERALES
- ☐ GAFAS PARA TRABAJO QUIMICO ☒ MONOGAFAS ☐ OTRA

OTROS EQUIPOS DE PROTECCION

PRECAUCIONES ESPECIALES/COMENTARIOS

PRECAUCIONES EN EL ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION Proteja contra daños físicos y almacene preferiblemente sólo. Mantenga las áreas de almacenamiento bien ventiladas.

COMENTARIOS

NOMBRE	FORMULA	PESO MOLECULAR
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	92,14

SINONIMOS Metilbenceno.

DATOS FISICOS

PUNTO DE EBULLICION	110,62°C	GRAVEDAD ESPECIFICA	0,9
PUNTO DE FUSION	-9,5 °C	COLOR - OLOR	Transparente - dulce
DENSIDAD DE VAPOR	3,14	SOLUBILIDAD EN AGUA A 20°C	
ESTADO FISICO	líquido		

DATOS DE PELIGRO DE EXPLOSION E INCENDIO

FLASH POINT 4,4°C.

Temperatura de autoignición 536°C. Límite de inflamabilidad 1,2 - 7,1%

MEDIO DE EXTINCION ☐ AGUA ☐ ESPUMA ☒ CO2 ☒ QUIMICO SECO

EQUIPO DE PROTECCION Equipo de presión positiva.

CASOS INUSUALES DE INCENDIO/EXPLOSION

DATOS DE REACTIVIDAD

ESTABILIDAD	☒ CONDICIONES NORMALES	CONDICIONES A EVITAR Mantenga lejos de llamas.
	☐ CONDICIONES DE INCENDIO	
INCOMPATIBILIDAD	☐ AGUA ☐ ACIDOS ☐ BASES ☒ MATERIALES OXIDANTES	
	☒ OTROS Evite contacto con materiales oxidantes.	

PELIGRO DE DESCOMPOSICION

DESCOMPOSICION	☐ PUEDE OCURRIR	CONDICIONES A EVITAR
	☒ NO OCURRE	

DATOS DE PELIGRO A LA SALUD

INGESTION ORAL LD₅₀ para ratas es 5580 mg/kg. Puede causar nauseas, vómito, fatiga, debilidad.

CONTACTO CON LOS OJOS Causa irritación.

CONTACTO CON LA PIEL Prolongado contacto causa irritación y sequedad. LD₅₀ en ratas es 14000 mg/kg.

ABSORCION PIEL Irritación.

INHALACION LC₅₀ para ratas es 8800 ppm por 4 horas. Excesiva exposición puede causar irritación de las vías respiratorias y afectar el sistema nervioso.

EFFECTOS DE SOBREPONICION No causa cancer en animales estudiados. No tiene efectos mutagenéticos. TLV es 100 ppm.

PRIMEROS AUXILIOS No induzca el vómito. Lave los ojos con abundante agua y las demás áreas con abundante agua y jabón. El personal expuesto debe ser retirado hacia áreas bien ventiladas; suministre respiración boca a boca si es necesario.

PROCEDIMIENTO PARA DERRAMES

DERRAMES Cubra con papel, evapore en un disco de hierro dentro de un extractor y queme papel en un horno.

DISPOSICION DE DESECHOS Incinere en un horno.

PROTECCION

VENTILACION	☐ LOCAL COMPLETA	☐ ESPECIAL
	☒ MECANICA	☐ OTRA

RESPIRACION PERSONAL Para niveles bajos no se necesita protección. Para niveles altos utilice máscara con filtros para vapores orgánicos.

INDUMENTARIA Evite utilizar prendas de polietileno, use caucho de nitrilo. Butadieno.

BIBLIOTECA UIS

PROTECCION OJOS

☐ NORMALMENTE NO NECESARIA ☐ GAFAS DE SEGURIDAD SIN CAMPOS LATERALES ☐ GAFAS DE SEGURIDAD CON CAMPOS LATERALES

☐ GAFAS PARA TRABAJO QUIMICO ☒ MONOGAFAS ☐ OTRA

OTROS EQUIPOS DE PROTECCION

PRECAUCIONES ESPECIALES/COMENTARIOS

PRECAUCIONES EN EL ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION Proteja contra daños físicos y almacene separadamente si es posible.

COMENTARIOS Se percibe su olor a un nivel de 2 a 5 ppm.

NOMBRE	FORMULA	PESO MOLECULAR
--------	---------	----------------

Acido acético	CH ₃ COOH	60,05
---------------	----------------------	-------

SINONIMOS Acido etanóico, vinagre.

DATOS FISICOS

PUNTO DE EBULLICION	118 °C	GRAVEDAD ESPECIFICA	1,049
PUNTO DE FUSION	16,7°C	COLOR - OLOR	transparente-pungente
DENSIDAD DE VAPOR		SOLUBILIDAD EN AGUA A 20°C	
ESTADO FISICO líquido transparente			

DATOS DE PELIGRO DE EXPLOSION E INCENDIO

FLASH POINT

43°C en copa cerrada. Temperatura de ignición 427°C.

MEDIO DE EXTINCION ☒ AGUA ☐ ESPUMA ☒ CO2 ☒ QUIMICO SECO

EQUIPO DE PROTECCION Equipo de protección positiva.

CASOS INUSUALES DE INCENDIO/EXPLOSION

DATOS DE REACTIVIDAD

ESTABILIDAD	☐ CONDICIONES NORMALES	CONDICIONES A EVITAR Formación de mezclas de vapores concentrados con aire.
	☐ CONDICIONES DE INCENDIO	

INCOMPATIBILIDAD	☐ AGUA ☐ ACIDOS ☒ BASES ☒ MATERIALES OXIDANTES
	☐ OTROS

PELIGRO DE DESCOMPOSICION

DESCOMPOSICION	☐ PUEDE OCURRIR	CONDICIONES A EVITAR
	☒ NO OCURRE	

DATOS DE PELIGRO A LA SALUD

INGESTION ORAL La ingestión causa quemaduras en las mucosas y el tracto intestinal.

CONTACTO CON LOS OJOS Puede causar daño permanente en la vista. Exposición continuada a bajas concentraciones causa irritación.

CONTACTO CON LA PIEL Se absorbe a través de la piel. Causa quemaduras en altas concentraciones e irritación en niveles bajos.

ABSORCION PIEL Causa quemaduras considerables.

INHALACION Irrita el tracto respiratorio.

EFFECTOS DE SOBREXPOSICION Puede causar úlceras estomacales e irritación del sistema respiratorio. No es carcinógeno y estudios en animales muestran que no interfiere en la reproducción ni causa mutaciones en embriones in vitro. TLV 10 ppm.

PRIMEROS AUXILIOS Lave los ojos con abundante agua. En caso de contacto lave completamente con agua abundante durante 15 minutos. Si ha sido ingerido no induzca el vómito, proporcione abundante leche. Si ha sido inhalado retire del área contaminada y si es necesario de respiración boca a boca. Si hay quemaduras trátelas como quemadura térmica.

PROCEDIMIENTO PARA DERRAMES

DERRAMES Cubra con bicarbonato de sodio, mezcle con abundante agua, neutralice y drene por el alcantarillado.

DISPOSICION DE DESECHOS Cargue directamente o después de disolver en un solvente inflamable y queme en un horno con posthorno.

PROTECCION

VENTILACION	[] LOCAL COMPLETA	[] ESPECIAL
	[x] MECANICA	[] OTRA

RESPIRACION PERSONAL Use máscara con filtros para vapores orgánicos.

INDUMENTARIA Utilice guantes de neopreno y delantal del mismo material (o tela).

BIBLIOTECA UIS

PROTECCION OJOS

☐ NORMALMENTE NO NECESARIA ☐ GAFAS DE SEGURIDAD SIN CAMPOS LATERALES ☐ GAFAS DE SEGURIDAD CON CAMPOS LATERALES

☐ GAFAS PARA TRABAJO QUIMICO ☒ MONOGAFAS ☐ OTRA

OTROS EQUIPOS DE PROTECCION

PRECAUCIONES ESPECIALES/COMENTARIOS

PRECAUCIONES EN EL ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION Almacene en contenedores que protejan contra daños físicos, separe de materiales oxidantes y evite la cercanía de material combustible.

COMENTARIOS

NOMBRE	FORMULA	PESO MOLECULAR
Hidróxido de sodio	NaOH	40

SINONIMOS Soda caústica.

DATOS FISICOS

PUNTO DE EBULLICION	1390°C	GRAVEDAD ESPECIFICA	70 lb/pie ³
PUNTO DE FUSION	318°C	COLOR - OLOR	Blanco - ninguno
DENSIDAD DE VAPOR		SOLUBILIDAD EN AGUA A 20°C	
ESTADO FISICO	sólido		109 g/100 g

DATOS DE PELIGRO DE EXPLOSION E INCENDIO

FLASH POINT
N. A. (No Aplicable)

MEDIO DE EXTINCION ☐ AGUA ☐ ESPUMA ☐ CO₂ ☐ QUIMICO SECO

EQUIPO DE PROTECCION N. A.

CASOS INUSUALES DE INCENDIO/EXPLOSION Las soluciones acuosas de hidróxido de sodio pueden reaccionar con metales anfotéricos (aluminio) y generar hidrógeno, el cual es inflamable y/o explosivo.

DATOS DE REACTIVIDAD

ESTABILIDAD	☒ CONDICIONES NORMALES	CONDICIONES A EVITAR Absorbe agua y CO ₂ del aire. Mantenga en contenedores cerrados y sellados.
	☐ CONDICIONES DE INCENDIO	

INCOMPATIBILIDAD	☒ AGUA ☒ ACIDOS ☐ BASES ☐ MATERIALES OXIDANTES
	☒ OTROS Reacciona rápidamente con Al, Sn, Zn y bronce.

PELIGRO DE DESCOMPOSICION Ninguno.

DESCOMPOSICION	☐ PUEDE OCURRIR	CONDICIONES A EVITAR
	☒ NO OCURRE	

DATOS DE PELIGRO A LA SALUD

INGESTION ORAL Serios efectos de corrosión de tejidos, perforación del tracto intestinal.

CONTACTO CON LOS OJOS Quemadura permanente, conjuntivitis.

CONTACTO CON LA PIEL Irritación y quemaduras.

ABSORCION PIEL

INHALACION Quemadura del tracto respiratorio. TLV en polvo 2 mg/m³.

EFFECTOS DE SOBREXPOSICION Quemaduras considerables e irritación del tracto respiratorio. TLV = 0,02 mg/m³.

PRIMEROS AUXILIOS Lave los ojos con agua durante 15 minutos, las demás áreas del cuerpo con abundante agua y jabón. Haga lavados gástricos, suministre ácido acético al 5% seguido de aceite de oliva o emolientes. No induzca el vómito.

PROCEDIMIENTO PARA DERRAMES

DERRAMES Diluya con abundante agua y neutralice con ácido.

DISPOSICION DE DESECHOS Diluya con abundante agua y neutralice con ácido.

PROTECCION

VENTILACION	☒ LOCAL COMPLETA	☐ ESPECIAL
	☐ MECANICA	☐ OTRA

RESPIRACION PERSONAL Respiradores para polvos.

INDUMENTARIA Use guantes, botas, monogafas.

PROTECCION OJOS

☐ NORMALMENTE NO NECESARIA ☐ GAFAS DE SEGURIDAD SIN CAMPOS LATERALES ☐ GAFAS DE SEGURIDAD CON CAMPOS LATERALES

☒ GAFAS PARA TRABAJO QUIMICO ☐ MONOGAFAS ☐ OTRA

OTROS EQUIPOS DE PROTECCION Use protección completa para la cara.

PRECAUCIONES ESPECIALES/COMENTARIOS

PRECAUCIONES EN EL ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION Mantenga en contenedores que protejan de daños físicos, manténgalos bien sellados.

COMENTARIOS

NOMBRE	FORMULA	PESO MOLECULAR
Acido clorhidrico	HCl	36,45

SINONIMOS Acido muriático, cloruro de hidrógeno.

DATOS FISICOS

PUNTO DE EBULLICION	°C	GRAVEDAD ESPECIFICA
PUNTO DE FUSION	°C	COLOR - OLORES
DENSIDAD DE VAPOR		SOLUBILIDAD EN AGUA A 20°C Infinita
ESTADO FISICO	líquido	

DATOS DE PELIGRO DE EXPLOSION E INCENDIO

FLASH POINT

N. A.

MEDIO DE EXTINCION ☐ AGUA ☐ ESPUMA ☐ CO2 ☐ QUIMICO SECO

EQUIPO DE PROTECCION

N. A.

CASOS INUSUALES DE INCENDIO/EXPLOSION

DATOS DE REACTIVIDAD

ESTABILIDAD	[x] CONDICIONES NORMALES	CONDICIONES A EVITAR	
	[] CONDICIONES DE INCENDIO		
INCOMPATIBILIDAD	[] AGUA	[] ACIDOS	[x] BASES
	[] MATERIALES OXIDANTES		
	[x] OTROS Evite contacto con metales.		

PELIGRO DE DESCOMPOSICION

DESCOMPOSICION	☐ PUEDE OCURRIR	CONDICIONES A EVITAR
	☐ NO OCURRE	

DATOS DE PELIGRO A LA SALUD

INGESTION ORAL Produce quemaduras en el tracto digestivo.

CONTACTO CON LOS OJOS Puede causar daño visual permanente.

CONTACTO CON LA PIEL Quemaduras.

ABSORCION PIEL Produce quemaduras.

INHALACION Inflama y ulcera el tracto respiratorio.

EFFECTOS DE SOBREXPOSICION Causa nauseas, vómito, diarrea y colapso respiratorio. TVL 5 ppm.

PRIMEROS AUXILIOS Lave los ojos irritados con agua y las demás áreas del cuerpo con abundante agua y jabón. Trate las quemaduras en la forma usual. Haga lavados gástricos con solución al 5% de carbonato de sodio, suministre gel de hidróxido de aluminio.

PROCEDIMIENTO PARA DERRAMES

DERRAMES Cubra con carbonato de sodio o con una mezcla de partes iguales de ceniza de soda y lima, mezcle con abundante cantidad de agua, neutralice y drene por el alcantarillado.

DISPOSICION DE DESECHOS Utilice el mismo procedimiento de derrames.

PROTECCION

VENTILACION	☐ LOCAL COMPLETA	☐ ESPECIAL
	☒ MECANICA	☐ OTRA

RESPIRACION PERSONAL Máscara con filtros para vapores inorgánicos.

INDUMENTARIA Use guantes de caucho, gafas (o monogafas).

PROTECCION OJOS

☐ NORMALMENTE NO NECESARIA ☐ GAFAS DE SEGURIDAD SIN CAMPOS LATERALES ☐ GAFAS DE SEGURIDAD CON CAMPOS LATERALES

☐ GAFAS PARA TRABAJO QUIMICO ☒ MONOGAFAS ☐ OTRA

OTROS EQUIPOS DE PROTECCION

PRECAUCIONES ESPECIALES/COMENTARIOS

PRECAUCIONES EN EL ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION Proteja los contenedores contra daños físicos. Almacene en sitios bien ventilados y separados de materiales oxidantes.

COMENTARIOS

ANEXO 5. Aspecto económico.

En la actualidad en nuestro país no se sintetiza ningún tipo de colorante orgánico y menos aún los intermedios básicos para su producción; sin embargo, el volumen de intermedios y de colorantes sintéticos utilizados por la industria nacional es considerable, lo cual representa un apreciable número de divisas que salen del país año tras año. Por lo tanto, si se estableciera una pequeña empresa que produjera los intermedios y/o colorantes básicos que requiere la industria nacional, ésta aseguraría un mercado fijo para sus productos, gracias a la protección que el gobierno establece por medio del cierre de importaciones.

El volumen de importaciones que anualmente se hace de anilina en el país desde 1981 hasta 1987 aparece en la Figura 45.

Los valores que aparecen en la Figura 45 corresponden a la suma total de importaciones para cada año en la posición arancelaria No. 29220349 denominada "Anilina, sus sales y derivados".

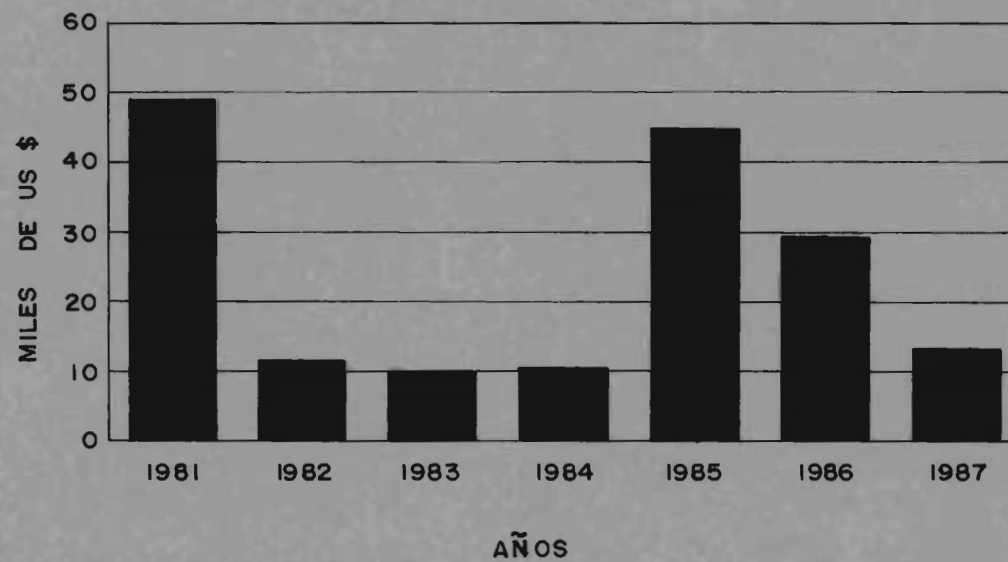


FIGURA 45. Volúmenes de importaciones de anilina.

Una revisión más detallada de los valores de los volúmenes totales de las importaciones anuales de anilina revelan que menos del tres por ciento de las importaciones anuales corresponden al producto en su calidad "análisis", siendo el valor restante para aceite de anilina "comercial", requerida por curtidores de cuero y principalmente por la industria textil, la cual consume cerca del 75 - 90% del total anual.

Al revisar el volumen de importaciones anuales de colorantes tipo azo y diazo, posición arancelaria No. 29280000, desde 1981 hasta 1987 se encuentra que dichas importaciones son considerables, los datos totales para cada año se representan en la Figura 46.

Los datos de las Figuras 45 y 46 corresponden a la suma total de cada año para las posiciones arancelarias No. 29220349 y 29280000 respectivamente, dichos valores representan el valor total del producto en puerto de embarque.

Para implementar los métodos propuestos para producir anilina y acetanilida a pequeña escala, se requiere una inversión de capital en equipos básicos del orden de \$2000000. Estos equipos básicos serían:

- Una caldera con capacidad para un BHP,

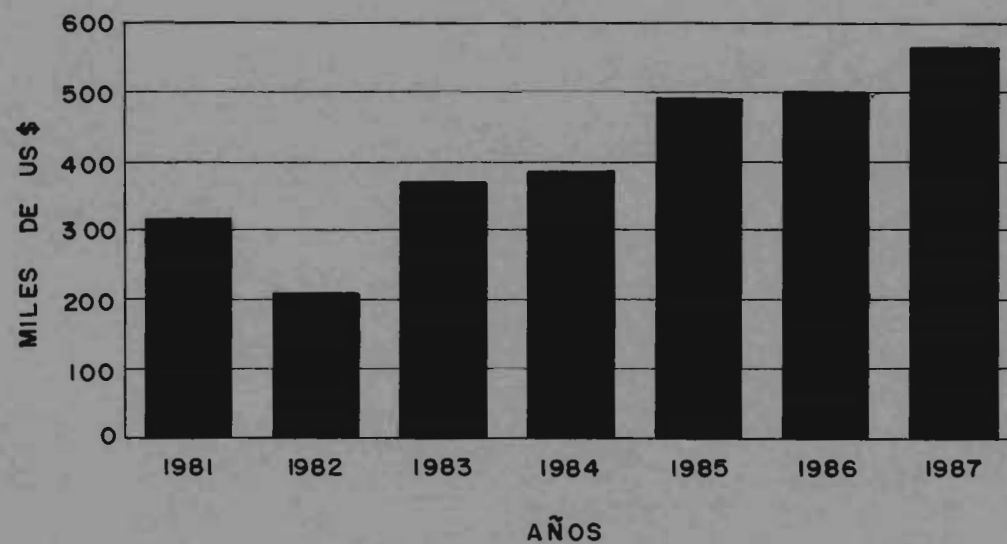


FIGURA 46. Volúmenes de importaciones de colorantes azo y diazo.

tipo vertical, automática, produce 34 libras de vapor por hora, con una presión de 25 psi. Con calentamiento eléctrico.....	\$ 420 000
- Un reactor de vidrio de 25 litros, con fondo redondo de tapa desmontable con cinco bocas.....	\$ 500 000
- Un manto de calentamiento eléctrico para el reactor de 25 litros.....	\$ 60 000
- Trampa para vapores azeotrópicos.....	\$ 90 000
- Condensadores rectos de 50 cm de longitud (3).....	\$ 215 000
- Embudos de adición de tres litros (2).....	\$ 186 000
- Motor eléctrico de 3/4 H.P.....	\$ 80 000
- Embudos de separación de cinco litros (2).....	\$ 95 000
	\$1 741 000

El costo aproximado de las materias primas para producir un litro de anilina, por el método modificado de Bechamp es de \$ 800, y para producir un kilogramo de acetanilida por el método modificado de Pemberton es de \$ 1200.

Con los datos anteriores sólo se pretende dar una idea global de las posibilidades de implementar una pequeña empresa que produzca intermedios para colorantes.