

27
2Ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



PROPIEDADES Y RUTAS SINTETICAS DEL ACIDO
ACETICO



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

Trabajo Monografico de Actualización

Que para Obtener el Título de

QUIMICO

Presenta

RODOLFO MARTINEZ GARCIA

MEXICO, D. F. 1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	Página
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO 1. PROPIEDADES	3
1.1 Propiedades físicas	3
1.2 Propiedades de soluciones	6
1.3 Propiedades químicas	11
CAPITULO 2. USOS	16
2.1 Disolvente	16
2.2 Reactivo	16
2.3 Derivados del ácido acético	16
2.4 Mezclas de derivados	19
2.5 Distribución de uso	19
2.6 Distribución de derivados	20
CAPITULO 3. SINTESIS	22
3.1 Preparación de ácidos carboxílicos	22
3.2 Síntesis industriales	24
3.3 Oxidación de alcanos	25
3.4 A partir de hidrocarburos insaturados	30
3.5 Carboxilación de metanol	37
3.6 A partir de formiato de metilo	44
3.7 Uso de gas de síntesis	47

3.8 A partir de aldehidos	50
3.9 A partir de cetonas	52
3.10 Miscelaneos	52
CAPITULO 4. ANALISIS	55
4.1 Impurezas tipicas	55
4.2 Acido cristalisable comercial	55
4.3 Acido acetico glacial	55
4.4 Reactivo analitico	57
4.5 Soluciones	58
CAPITULO 5. DISCUSION	60
CAPITULO 6. RESUMEN	62
CAPITULO 7. CONCLUSIONES	65
CAPITULO 8. BIBLIOGRAFIA	66

INTRODUCCION

El ácido acético muy raramente se encuentra libre en la naturaleza, se halla con más frecuencia al estado de acetatos alcalinos y de calcio en los zumos de diferentes plantas, especialmente árboles; Se ha comprobado que en los aceites de diferentes semillas existe en mayores cantidades si las plantas se mantienen fuera de la acción de la luz.

Se encuentra también en líquidos animales, por ejemplo es una parte integrante del jugo muscular del hombre y de algunos otros mamíferos así como del sudor (1) es un componente normal de la leche y se ha encontrado en aguas minerales procedentes sin duda de la descomposición de compuestos orgánicos.

Por ser estable tanto a temperatura ambiente como elevada, se encuentra como producto de descomposición ó de destilación seca de muchas sustancias orgánicas.

Lavoisier fué el primero en observar que se forma ácido acético en la oxidación del alcohol; su verdadera composición fué fijada por Berzelius en 1814 y Döbereiner demostró en 1832 que se formaba junto con agua en la oxidación del alcohol, sin formación de ácido carbónico como antes se había supuesto (2). En la actualidad la producción del ácido acético juega un papel muy importante, ya que es un material de uso común utilizado en diferentes áreas tales como: la producción de pigmentos, insecticidas, medicamentos, en fotografía, fibras, resinas sintéticas, disolventes, alimentos, etc...

En química orgánica es usado como fuente del grupo acetilo, el cual sirve para la formación de una gran variedad y número de derivados. Siendo estos usos los que muestran el mayor consumo y dan origen al aumento constante de su demanda.

Los objetivos de esta monografía son:

Dar un panorama de las propiedades físicas y químicas del ácido acético, así como un análisis del mismo.

Enmarcar las principales vías sintéticas de obtención.

Visualizar su versatilidad a nivel industrial en función de sus usos y derivados.

Evaluar los mejores procesos para su producción, definir el perfil bibliográfico de la información existente.

1 PROPIEDADES

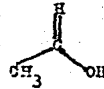
1.1 Propiedades físicas.

Nombres: ácido acético, ácido etanoico.

Fórmulas:



condensada



desarrollada

Peso molecular: 60.05

Composición elemental (%): C=40.00, H=6.7, O=53.29 .

Descripción: líquido incoloro, muy higroscópico, solidifica a 16.7°C en forma de prismas brillantes.

Olor: agrio y penetrante que produce lagrimeo, sus vapores (emisión a temperatura) producen quemaduras en la piel.

El ácido acético puro es miscible con agua y en los disolventes orgánicos más usuales tales como: etanol, glicerina, acetato de etilo, tetracloruro de carbono, etc. Es prácticamente insoluble en disulfuro de carbono; disuelve algunas resinas, aceites esenciales, gelatina, albúmina, alcanfor, algodón polvora, xilocaina, y algunos óxidos metálicos tales como los de plomo y cobre formando los acetatos básicos correspondientes.

Otras propiedades se indican en la tabla 1.1.

En cálculos para destilación, se pueden tomar 100.5 gramos de ácido acético como el peso cuyo calor de vaporización es igual al de 18 gramos de agua.

La densidad de vapor del ácido en el punto de ebullición es considerablemente alta, no corresponde al monómero e indica una asociación en la fase gaseosa (3).

La variación de la viscosidad y presión de vapor con la temperatura se muestran en las tablas 1.2, 1.3, y 1.4 respectivamente.

Viscosidad (cp)	Temperatura (°C)
0.00766	0
0.01004	100
0.0103	185
0.0165	293
0.0208	500
0.035	820

Tabla 1.2 Viscosidades del ácido acético gaseoso a 1 atm de presión (4).

Viscosidad (cp)	Temperatura (°C)
2	-10
1.75	0
1.6	7
1.0	38
0.7	66.5
0.465	100

Tabla 1.3 Viscosidad del ácido acético líquido a 1 atm de presión (4).

Presión de vapor (mmHg)	Temperatura (°C)
1	sólido
5	sólido
10	17.11
20	29.16
40	42.44
60	50.84
100	62.19
200	79.12
400	98.10
760	117.86

Tabla 1.4 Variación de la presión de vapor con respecto a la temperatura (3).

1.2 Propiedades de soluciones.

Los puntos de congelación y densidad específica de soluciones ácido acético-agua se indican en la tabla 1.5; la gráfica de la misma, así como la tensión superficial, viscosidad cinemática e índice de refracción de soluciones acuosas de ácido acético en función de la composición, se muestran en las figuras 1.1 a 1.4 respectivamente (3).

Los puntos de ebullición de mezclas azeotrópicas tomando como base al ácido acético se indican en la tabla 1.6 (5).

Acido acético %	Punto de congelación °C	Densidad especifica
99.9	16.43	1.0558
99.8	16.24	1.0561
99.7	16.04	1.0564
99.6	15.84	1.0566
99.5	15.65	1.0569
99.4	15.47	1.0572
99.3	15.28	1.0574
99.2	15.10	1.0577
99.1	14.92	1.0580
99.0	14.74	1.0582
98.9	14.57	1.0584
98.8	14.40	1.0587
98.7	14.23	1.0589
98.6	14.06	1.0592
98.5	13.90	1.0594
98.4	13.74	1.0596
98.3	13.58	1.0599
98.2	13.43	1.0602
98.1	13.27	1.0604
98.0	13.12	1.0606

Tabla 1.5 Variación del punto de congelación y de la gravedad específica para determinados porcentajes de ácido acético (3).

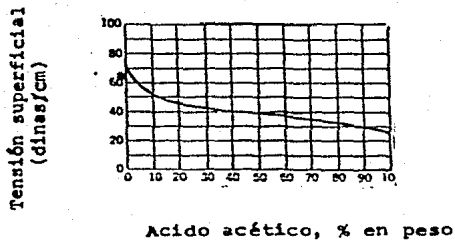


Figura 1.1 tensión superficial de soluciones ácido acético-agua a 25°C.

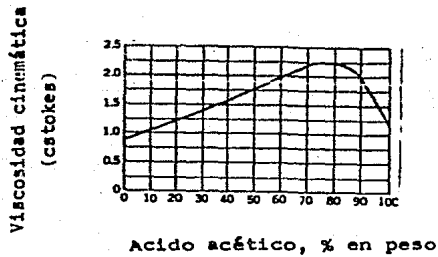


Figura 1.2 viscosidad cinemática a 25°C.

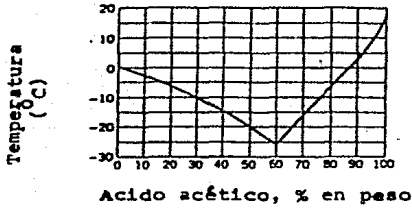


Figura 1.3 punto de congelación de soluciones acuosas de ácido acético.

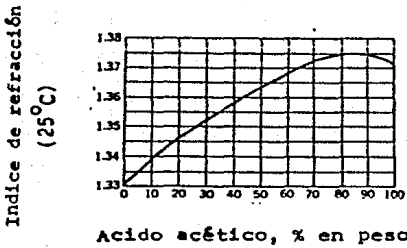


Figura 1.4 indice de refracción para soluciones acuosas de ácido acético.

Ácido acético (p.e. 118.5°C)	p.e. 760 mm.		% en peso	
	2do. compuesto	azeotropo	ácido acético	2do. compuesto.
benceno	80.2	80.05	2	98
tolueno	110.8	105.0	34	66
m-xileno	139.0	115.4	72.5	27.5
m-heptano	98.5	92.3	30	70
n-octano	125.8	109.0	50	50
tetracloruro de carbono	76.8	76.6	3	97
bromuro de etileno	131.7	114.4	55	45
yoduro de isopropilo	89.2	88.3	9	91
bromuro de n-butilo	100.4	97.6	18	82
bromuro de isobutilo	91.3	90.2	12	88
cloruro de isoamilo	99.8	97.2	18.5	81.5
clorobenceno	132.0	114.7	58.5	41.5

Tabla 1.6 Punto de ebullición de azeotropos (5).

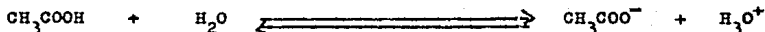
1.3 Propiedades químicas.

Las reacciones características de los ácidos carboxílicos son aquellas en las que se sustituye el hidrógeno ó el hidroxilo del grupo funcional carboxilo. El carbonilo generalmente permanece inalterado, por ejemplo: no es atacado por un reactivo de Grignard.

Los ácidos carboxílicos son estables frente a los agentes oxidantes y también frente a muchos agentes reductores suaves, sin embargo se reducen a alcoholes con hidruro de litio y aluminio. La parte alifática de la molécula sufre cierta influencia del grupo carboxilo, especialmente en el caso de la sustitución electrofílica de un hidrógeno adyacente al grupo funcional (5).

1.3.1 Disociación.

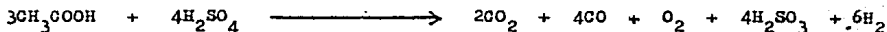
El ácido acético, como todos los ácidos monocarboxílicos de la serie de los alifáticos es un ácido monobásico. Tiene una $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ y debido a que su constante dieléctrica es muy pequeña, cuando se encuentra en solución, su disociación es mínima por lo cual se le considera un ácido débil.



La afinidad por protones del ácido es baja o sea que su basicidad es muy pequeña. Los tres átomos de hidrógeno del metilo enlazados directamente al átomo de carbono no son reemplazados por metales (5).

1.3.2 Electrólisis.

El ácido acético es muy poco conductor de la corriente eléctrica pero adicionando una pequeña cantidad de ácido sulfúrico concentrado, es descompuesto formando CO , CO_2 y O_2 .

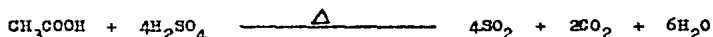


Por otra parte sometidos a la electrólisis, los acetatos alcalinos se descomponen en hidrógeno e hidróxido alcalino que aparecen en el polo negativo y anhídrido carbónico en el polo positivo (2).

1.3.3 Oxidación

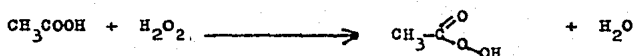
El ácido acético líquido no es inflamable pero sus vapores arden con llama azul formando agua y ácido carbónico. Cuando pasa por un tubo calentado al rojo solo se descompone en proporción mínima produciendo carbono, acetona, benceno, etc...

El ácido acético se ennegrece cuando se calienta con ácido sulfúrico concentrado desprendiéndose los anhídridos sulfuroso y carbónico (2).



1.3.4 Peroxidación

El ácido peroxiacético (peracético) se prepara por tratamiento del ácido acético con peróxido de hidrógeno en presencia de un agente deshidratante (diciclohexilcarbodiimida, ácido sulfúrico, ácido metansulfónico) (7).

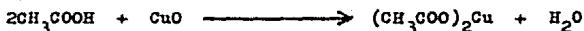
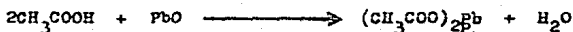


1.3.5 Formación de sales

a) Reacciona con bases para formar sales originadas por la sustitución del hidrógeno del carboxilo por metales (6,8).

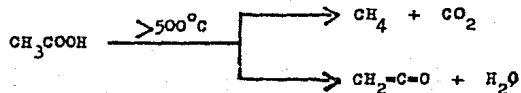


b) Con los metales di y polyvalentes puede formar sales básicas, disuelve algunos óxidos metálicos como los de plomo y cobre formando los acetatos básicos correspondientes (6).

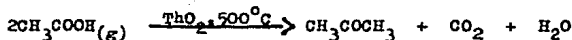


1.3.6 Pirólisis

Sufre una descomposición térmica arriba de los 500°C en dos vías dando metano y acetona (7).

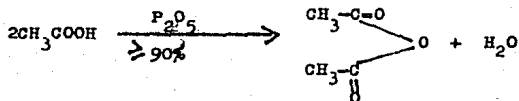


Pasando vapores de ácido acético sobre dióxido de torio a $400\text{--}500^\circ\text{C}$ se obtiene acetona, esta reacción es general para los ácidos carboxílicos con producción de la cetona simétrica (8).



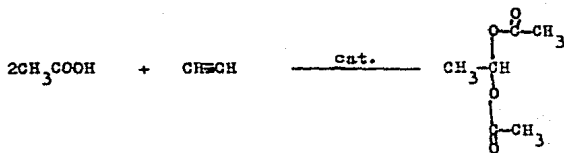
1.3.7 Deshidratación intermolecular

A altas temperaturas en presencia de pentóxido de fósforo como catalizador forma anhídrido acético con un rendimiento arriba del 90%.



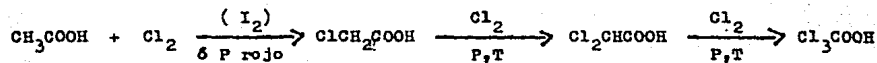
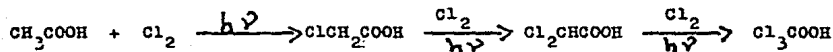
1.3.8 Adición a acetileno

Combinaciones de ácido acético con acetileno en cantidades fijas y en presencia de un catalizador de mercurio en medio ácido forma diacetato de etilideno un posible intermediario en la formación de anhídrido acético (3).



1.3.9 Halogenación

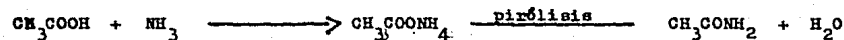
Los halógenos sustituyen a los hidrógenos activos α del ácido acético por exposición a la luz solar; tratando al ácido en presencia de un catalizador como iodo, fósforo rojo y temperaturas altas, se obtienen los mismos productos, mono, di y trihalogenados (reacción de Hell-Volhard-Zelinsky) (6,9).



1.3.10 Substitución de OH

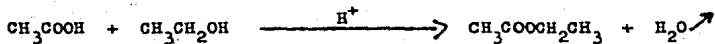
a) Conversión a amidas

Tratando el ácido con amoníaco bajo condiciones controladas produce acetamida.



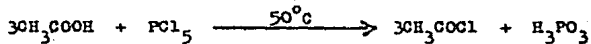
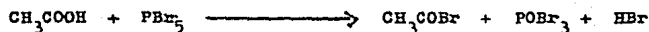
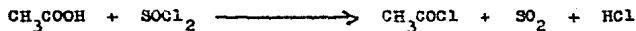
b) Conversión a ésteres

El ácido reacciona con un alcohol produciendo un éster, se usan como catalizadores ácidos de Lewis en general por ejemplo: H_2SO_4 , HCl , TsOH , BF_3 , etc. (6).



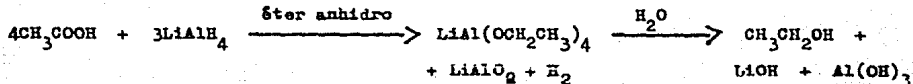
c) Formación de cloruros de ácido

Reacciona con cloruro de tionilo, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, PBr_3 ó PBr_5 dando origen a los cloruros o bromuros del ácido correspondiente (9).



1.3.11 Reducción:

Por reducción del ácido acético con hidruro de litio y aluminio en éter anhidro y a reflujo, se obtiene una sal, la cual por hidrólisis libera al alcohol (6).



2.1 Disolventes.

El ácido acético se emplea como disolvente inocuo de muchos compuestos orgánicos (3). Además se usa como disolvente del alcanfor, algodón polvora, xiloidina, fibrina, gelatina, albúmina y algunas resinas, etc. (1).

Ejem. se usa como disolvente del ácido tereftálico en la producción de fibras poliéster.

El ácido nítrico y el ácido crómico no actúan sobre éste, por esta razón el ácido es frecuentemente usado como disolvente para sustancias orgánicas que como ciertos hidrocarburos han de someterse a la acción del ácido crómico (2).

2.2 Reactivo.

El ácido acético es usado para producir: anhídrido acético, acetato de vinilo, ácido cloracético, acetato de amonio, acetato de celulosa, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetanilida, cloruro de acetilo, cofactor portador de hidrógeno-triptamina (TPA/DMT), en procesos textiles, etc. Todos usados industrialmente (10).

2.3 Derivados del ácido acético.

Acetanilida	}	acelerador de hules		
		intermediario para tinciones		
		estabilizador de peróxidos		
		medicinas		
Anhídrido acético	}	ésteres acetoacéticos	}	farmacos
		ácido acetil salicílico (aspirina)		materia para tinciones
		acetato de vinilo		
		acetato de celulosa		
	ésteres			

Cloruro de acetilo ——— { preparaciones orgánicas
y material para tinciones } reactivo para síntesis;
ingredientes para material
de soldar
antifácido para lacas
explosivos y cosméticos

Acetato de amonio ——— acetamida ——— { plastificantes en cuero, tela
y películas

Acetato de butilo e }
isopropilo } ——— {
disolventes para perfumes ——— { hule natural
plásticos:
lacas
resinas sinte-
ticas
extracto ——— { condimento
ésteres acetoacéticos ——— { fármacos
material para tintes

TPA/DNT ——— cofactor portador de hidrógeno - triptamina

Procesos textiles

	2,4-D y 2,4,5-T	{ herbicidas
	carboxi metil celulosa sódica	{ promotor de detergentes, emulsiones, helados, pintura latex, encolado para papel y tapis, agua para encuadernar y estabilizar
	cloroacetato de etilo	{ síntesis orgánicas, disolvente para: cuba, tintes y tanques
Acetato de celulosa	glicina	{ síntesis orgánicas, aditivo para ali- mentos
Acido monocloroacético	sarcocina	{ síntesis de cafeína
		{ detergentes
	ácido tioglicólico	{ estabilizador vinílico, reactivo ul- trasensible para hierro y metales bacteriostático, permanentes en frío
	acetato de polivinilo	{ alcoholes polivinílicos, polivinil butirol, polivinil formol
Acetato de vinilo	resinas de poli- cloruro y acetato de vinilo (PVA/PVC)	{ productos plásticos industriales, su- perficie de revestimientos, respaldo para tapetes, lentes industriales, procesos textiles

2.4 Mezclas de derivados del ácido acético

En la rama de los solventes tenemos el B-33 que es una mezcla de 75% de acetato de metilo y 25% de metanol, el B-13 es una mezcla de 50% de acetato de metilo, 25% de acetato de etilo y 25% de metanol; el B-14 tiene un 59.5% de acetato de metilo, 25.5% de metanol y 15% de acetona. Estos a su vez son usados en varias industrias. El acetato de metilo es utilizado como disolvente de ésteres celulósicos como la nitrocelulosa en la industria de las lacas, adhesivos y empaines de calzado. El acetato de etilo es buen disolvente de la nitrocelulosa y resinas vinílicas, alquídicas y el caucho, es también materia prima para la fabricación de ésteres acetoacéticos y varios adhesivos.

El acetato de n-propilo se usa como disolvente de ésteres y se vende con el nombre de "Intrasolvente". El acetato de etilo es un producto intermediario en la fabricación de acetato de vinilo a partir de acetileno y ácido acético (2).

2.5 Distribución de uso

Un uso importante del ácido acético es en la producción de anhídrido acético el cual es posteriormente usado en la manufactura de acetato de celulosa (23%), plastificantes y fármacos. El acetato de celulosa es en su mayoría usado en la producción de acetatos de fibras textiles y es también empleado en la producción de lacas, películas fotográficas, compuestos termoplásticos moldeables y papel transparente.

El uso mayoritario del ácido acético (40%) es en la producción del acetato de vinilo el cual es una materia prima para plásticos vinílicos, también es empleado en la manufactura de pinturas a base de látex, adhesivos y en el acabado de textiles. La producción de ésteres consume cantidades significantes de ácido acético (12%). Los acetatos de metilo, etilo, propilo y octilo encuentran un amplio uso industrial como disolvente para lacas y en el campo de plastificantes y fármacos. Ejm. el acetato de etilo es un disolvente generalmente usado en lacas en la manufactura de plásticos, perfumes, saborizantes y en síntesis orgánicas.

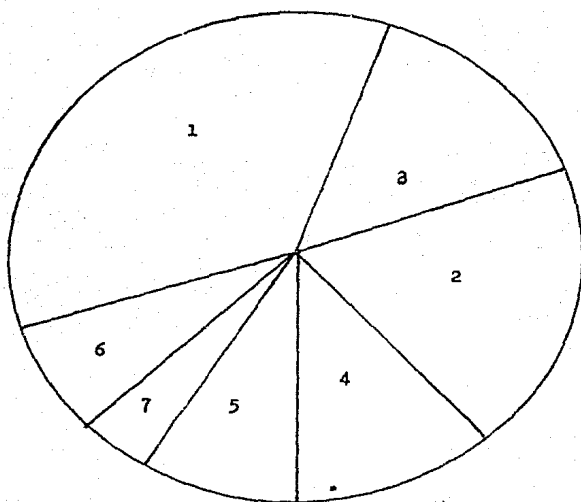
El ácido cloroacético y las sales de acetato también consumen una cantidad estimable de ácido acético (3.5% aprx.), de los acetatos el que consume mayor cantidad de ácido es el acetato de sodio, en relación al de amonio, cobre, potasio y zinc. El acetato de sodio tiene una aplicación como neutralizador, mordiente en la manufactura de cueros, tinción de textiles, películas fotográficas, etc. Las operaciones de acabado de textiles consumen cantidades considerables de ácido acético (3%). También se emplean cantidades significativas en la producción de "nylón" y de algunas fibras acrílicas, para tintes y pigmentos.

La industria farmacéutica consume cantidades apreciables del ácido en la producción de vitaminas, antibióticos, hormonas y productos similares; el ácido peroxiacético, varios hules y la química fotográfica consumen una menor fracción de uso del ácido acético (10).

2.6 Distribución de derivados

Los mercados del ácido acético refieren como renglón más importante en cuanto a volumen de demanda: la producción de fibras sintéticas y resinas (75% aprox.).

El intermediario más valioso en la producción de derivados es el anhídrido acético que consume cerca del 30% del ácido acético; en la figura 2.1 esta enmarcada la distribución de los productos derivados del ácido acético (10).



1.- Acetato de vinilo	40%
2.- Acetato de celulosa	23%
3.- Acetato de butilo, y de isopropilo	12%
4.- TPA/DMT	10%
5.- Acetamida, cloruro de acetilo, acetato de amonio, anhídrido acético	9.5%
6.- Procesos textiles	3%
7.- Ácido cloroacético	2.5%

Figura 2.1 distribución de los productos derivados del ácido acético.

3 SINTESIS

3.1 Preparación de ácidos Carboxílicos

Entre muchas reacciones que producen ácidos, los siguientes son los mejores métodos de preparación:

Oxidación de: Alquenos

Alquinos

Alcoholes primarios

Aldehídos

Cetonas

Hidrólisis de: Esteres

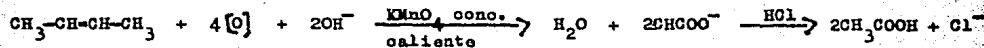
Nitrilos

Carbonatación de un reactivo de Grignard

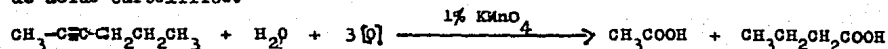
Síntesis malónica de ácidos.

Los ácidos carboxílicos se pueden obtener por oxidación de alquenos, alquinos, arenos, alcoholes primarios y aldehídos, los agentes oxidantes usuales que se emplean son: ácido nítrico, permanganato de potasio ó dicromato de potasio en ácido sulfúrico. En muchas síntesis comerciales la oxidación se lleva a cabo con oxígeno, en presencia de un catalizador (12).

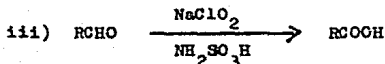
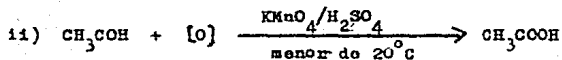
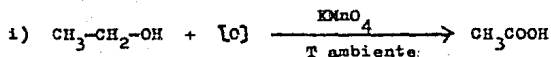
En la oxidación de un compuesto insaturado se forman ácidos con un número menor de átomos de carbono; así la oxidación del 2-buteno con KMnO_4 concentrado en caliente, seguido de acidificación con un ácido mineral, da dos moléculas de ácido acético por cada molécula de 2-buteno.



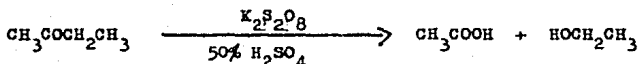
La oxidación de un alquimó con KMnO_4 ó con azono produce finalmente dos moléculas de ácido carboxílico.



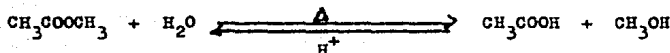
La oxidación de alcoholes y aldehidos proporcionan ácidos con el mismo número de átomos de carbono (12).



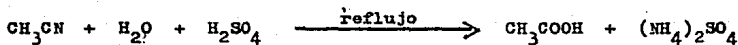
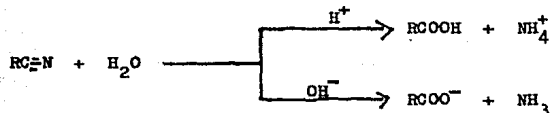
Las cetonas alifáticas cuando son tratadas con persulfato de sodio y ácido sulfúrico se oxidan para producir ácidos carboxílicos (13).

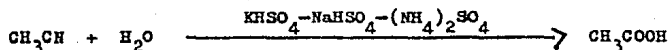


Muchos ésteres se encuentran como productos naturales y sirven como fuente para la obtención de ácidos y alcoholes, los cuales se obtienen por hidrólisis (12).

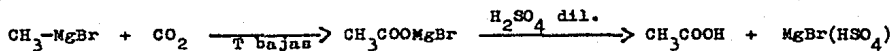
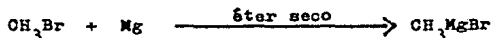


La hidrólisis de un nitrilo, ya sea con ácido acuoso diluido o un alcali, da por resultado un ácido carboxílico y amoníaco. Dependiendo del reactivo que se emplea, alguno de estos dos productos puede encontrarse en forma de sal (8).

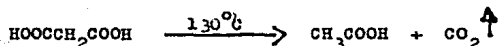




Los ácidos se pueden preparar en dos pasos sucesivos, mediante la reacción de un reactivo de Grignard con dióxido de carbono (8).



Cuando se calienta a unos 130°C, el ácido malónico pierde bióxido de carbono produciendo ácido acético (12).



3.2 Síntesis industriales

Las más importantes por un impacto económico en el mercado a nivel industrial son:

A partir de alcanos

A partir de alquenos

A partir de alquinos

Carboxilación de metanol

A partir de formiato de metilo

Uso de gas de síntesis (CO, H₂)

A partir de acetaldehído

A partir de cetonas

Misceláneas

3.3 Oxidación de alcanos

Durante las pasadas cuatro décadas se han realizado esfuerzos tanto a nivel de investigación como industrial para desarrollar los procesos de oxidación de hidrocarburos usando aire u oxígeno para producir aldehídos, cetonas, ácidos, anhídridos, alcoholes, éxidos, ésteres y compuestos peroxi. Muchos de los trabajos iniciales fueron dirigidos hacia los procesos en fase vapor, tales como la oxidación parcial de gas natural y aceite combustible para producir gas de síntesis para la obtención de metanol y amoníaco, etc.

El desarrollo de los procesos en fase líquida fue paralelo al de la síntesis en fase vapor. En años recientes algunas reacciones en fase vapor han sido convertidas a fase líquida porque estos procesos tienen ventajas sobre los de fase vapor, tales como: mayor economía, gran selectividad, menor pérdida por reacción, mejor control de condiciones, mayor conversión, condiciones menos severas de reacción y el uso de equipo más pequeño para una producción dada (14).

La oxidación en fase líquida de hidrocarburos saturados con aire ha recibido una considerable atención.

El proceso que usa butano fué comercializado por Celanese Chemical Co. en 1952; en 1973 la oxidación industrial de butano produjo cerca del 40% del total del ácido acético obtenido en los E.U.A.

Aunque teóricamente se puede usar cualquier alcano como materia prima, al que mejor rendimiento da para obtener ácido acético a nivel industrial es el *n*-butano. En Europa la British Petroleum Chemical y la National Distillers han comercializado procesos usando nafta como materia prima, las principales oxidaciones en fase líquida incluyen: (15)

1. *p*-Xileno a ácido tereftálico.
2. Cumeno al hidroxiperóxido y posteriormente a fenol y acetona.
3. Ciclohexanona y ciclohexanol, precursores del ácido adípico.
4. Butano a ácido acético y productos relacionados.

5. Tolueno a ácido benzoico y finalmente fenol.

6. Iso-butano a hidroxiperoxido de t-butilo, usado en la producción de óxido de propileno.

7. Etilbenceno al hidroxiperoxido también usado en la producción de óxido de propileno.

8. Parafinas pesadas a ácidos de alto peso molecular y alcoholes.

9. Nafta a ácido acético.

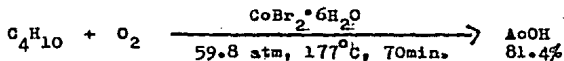
Estas reacciones son llevadas a cabo a temperaturas en el intervalo de 75 a 250°C, y presiones arriba de 136.1 atmosferas (16).

Los esfuerzos para producir ácido acético se han enfocado durante la última década sobre la oxidación en fase vapor de etileno a acetaldehído ó ácido acético.

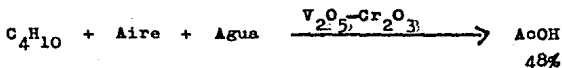
Oxidaciones en fase líquida y vapor del butano a ácido acético, oxidación en fase vapor-líquida de propileno y oxidación en fase vapor de hidrocarburos saturados.

Ninguno de estos procesos han sido comercializado todavía, excepto el proceso del n-butano (14). Algunos ejemplos ilustrativos de esta vía de síntesis son:

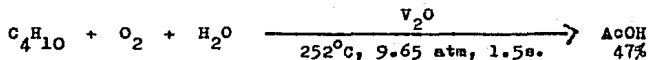
a) El butano fué oxidado a ácido acético con un gas conteniendo oxígeno en presencia de bromuro cobaltoso como catalizador (17).



b) Mezclas de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ actúan como catalizadores para la oxidación de butano a ácido acético por aire y vapor de agua (18).



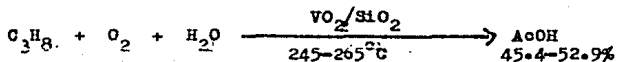
c) El ácido fué preparado por la oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos alifáticos ligeros con un gas conteniendo oxígeno en presencia de un catalizador de óxido de vanadio reducido y vapor (19).



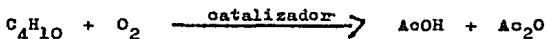
d) La oxidación de isopentano en fase gaseosa a 450-500°C usando una mezcla de iodo-oxígeno-nitrogeno rindió mezclas conteniendo: MeCHO, Me₂CO, CH₂=CMeCHO, MeCOEt, Me₂CHCH₂CHO, AcOH, CO₂, H₂O y HCOH (20).

e) Un hidrocarburo paraffínico conteniendo de 4-8 átomos de carbono fué oxidado con oxígeno en presencia de manganeso para dar ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, tales como AcOH, HCO₂H, EtCO₂H. En esta reacción el manganeso está en una concentración de 20-25 ppm. (21).

f) El propano es oxidado con aire y agua a 245-265°C en presencia de VO₂/gel de sílice. Después de 51 horas de reacción el 43% del VO₂ es oxidado a V₂O₅ (22).

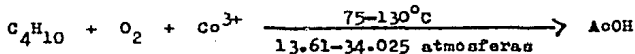


g) La oxidación de butano con MoO₃-V₂O₅ y/o MoO₃-V₂O₅-TiO₂ como catalizador dió ácido y anhídrido acético (23).

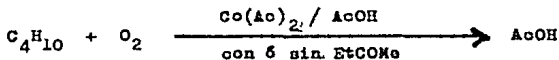


h) Los ácidos de 1-3 átomos de carbono fueron preparados por oxidación de propano con aire a 400-500°C en presencia de Fe, Ni o Cu(SO₄) (24).

i) Una mezcla de butano, oxígeno, ácido acético y Co³⁺ calentado a cierta presión dió ácido acético (25).

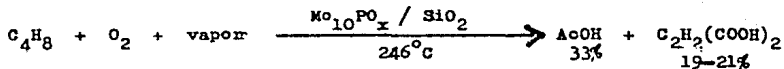


j) La oxidación de butano a ácido acético por oxígeno fue catalizada por $\text{Co}(\text{Ac})_2$ en ácido acético.

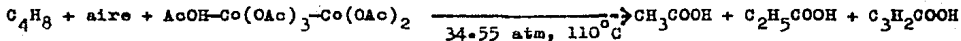


La butanona puede ser o no agregada, ésta tiene función como iniciador (26).

k) El ácido acético y ácido maleico son producidos por oxidación de butano en fase vapor utilizando un catalizador de molibdofosfato. De esta manera una mezcla de butano-oxígeno-vapor, fué pasada a 246°C sobre un soporte de SiO_2 (27).



l) Los alcanos de 3-7 átomos de carbono más oxígeno ó aire fueron pasados a través de una solución de $\text{Co}(\text{OAc})_2$ - $\text{Co}(\text{AcO})_3$ - AcOH a $70-150^\circ\text{C}$ y presión, para tener los reactivos en fase líquida dando primordialmente ácido acético (28).



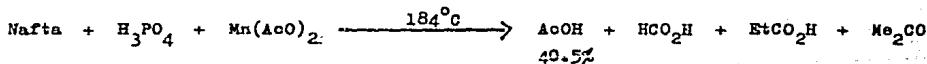
m) La oxidación de butano a ácido acético y ácido maléico a $180-350^\circ\text{C}$ y un catalizador del tipo de un ácido heteropolimolibdico dió los productos arriba mencionados. Así una mezcla de butano y butenos fué oxidada a 274°C usando $\text{H}_6(\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})$ como catalizador para dar ácido acético, ácido maléico y pequeñas cantidades de MECHO , $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$ y HCO_2H (29).

n) Mezclas de butano y alquenos de cuatro átomos de carbono son oxidados sobre una mezcla de óxidos de V, Mo y Cr, usando $K_2O-P_2O_5-Ag_2O$ como promotor para dar rendimientos de anhídrido acético y ácidos alifáticos de bajo peso molecular.

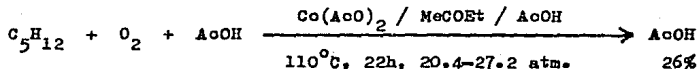
Así una mezcla de buteno-butano fué pasada sobre una mezcla de $V_2O_5-MoO_3-CrO_3$ ó $P_2O_5-K_2O-Ag_2O$ para dar anhídrido acético como producto mayoritario y además $AcOH$, HCO_2H y $EtCO_2H$ (30).

ñ) La oxidación en fase líquida de alcanos de 4-8 átomos de carbono a ácidos carboxílicos de 1-3 átomos de carbono, específicamente a ácido acético, fué mejorada en presencia de un metal de transición.

Así : una nafta conteniendo fósforo como ácido fosfórico y manganeso como acetato manganoso fué oxidada por aire a $184^\circ C$ y mostró selectividad sobre el oxígeno absorbido (31).

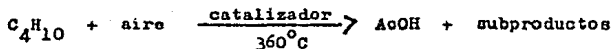


o) El ácido acético fué producido por oxidación en fase líquida de un hidrocarburo conteniendo de 5-7 átomos de carbono a $70-150^\circ C$ en presencia de un catalizador de cobalto (32).

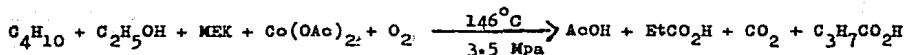


p) El butano fué oxidado en fase gaseosa sobre ácido molibdo vanadato fosfórico adicionando sales de Cs y Cu.

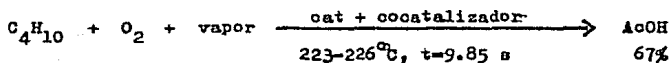
De esta manera una mezcla de Cs_2HPMo_{12} , VOC_2O_4 y $Cu(OAc)_2$ fueron pasados a una mezcla de butano-vapor-aire a $360^\circ C$ para dar anhídrido acético, $AcOH$ y ácido acrílico, sin agregar las sales de cobre disminuye la conversión del butano a los productos arriba mencionados (33).



q) El butano es oxidado con oxígeno en presencia de AcOH usando $Co(OAc)_2$ como catalizador en presencia de Fe ($\approx 1000ppm$) y agua ($\approx 3\%$) (34).



r) El ácido acético fué preparado por oxidación de butano en fase gaseosa en presencia de un catalizador y vapor de agua:



Bajo condiciones similares pero usando V_2O_4 como catalizador la conversión de butano y la eficiencia del proceso disminuye (35).

3.4 A partir de hidrocarburos insaturados

3.4.1 Acido acético a partir de etileno: la oxidación directa de etileno en fase gaseosa (VPO) sobre un catalizador consistente en un metal noble es llevada a cabo en un intervalo de temperaturas de $100-300^\circ C$, este proceso es desarrollado en condiciones diferentes por varias compañías (Halcon, BP, etc) (36).

La VPO del etileno por la Halcon International, Inc. a ácido acético es directa usando pentóxido de vanadio/Pd como catalizador, los rendimientos del ácido acético están cerca del 60%. Varias publicaciones japonesas detallaron la oxidación en fase vapor de etileno a acetaldehído dando altas eficiencias (90%). Usando un catalizador del tipo PdCl/C activado; La Union Carbide recientemente descubrió la oxidación de etileno a acetaldehído y a mezclas de acetaldehído-ácido acético con una alta eficiencia (90%). Sobre pentóxido de vanadio/Pd como catalizador (similares

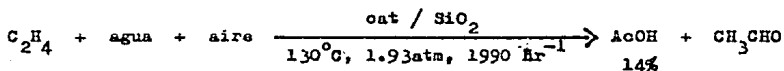
a los utilizados por la Halcon).

La National Distillers ha patentado la producción de ácido acético con altas eficiencias (90%), por VPO del etileno usando como catalizador un ácido paladio férrico sobre alumina.

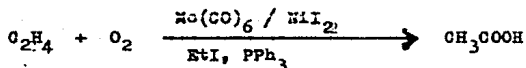
La Walker patentó la VPO del etileno usando un catalizador de paladio (15).

Algunos ejemplos son mostrados a continuación:

a) Una mezcla de C_2H_4 -aire-agua fué pasada sobre un catalizador conteniendo Pd, V_2O_5 y Ti sobre gel de sílice a $130^\circ C$, 1.93 atm y 1990 hr^{-1} para dar CH_3CHO y $AcOH$ (37).



b) El etileno es carbilado en presencia de EtI , NiI_2 , $Mo(CO)_6$ y PPh_3 para dar ácido acético.



Otros catalizadores para la manufactura de ácidos carboxílicos por carboxilación de olefinas son: Mo, W, y Ni con compuestos orgánicos de N ó P como promotores (38).

3.4.2 Oxidación de propileno. Anticipándose a una sobreproducción de propileno en el mercado de las olefinas, varias compañías incluyendo la Ruhrchemie, Grace y Monsanto, investigaron la oxidación del propileno para producir ácido acético.

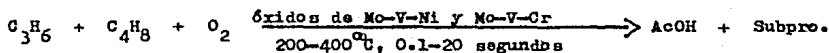
La desventaja obvia de este proceso es que tiene un máximo teórico en eficiencia de 67% (15).

La Monsanto recientemente publicó un proceso no catalizado para producir ácido acético a partir de propileno o corrientes conteniendo mezclas olefinicas en un disolvente apropiado, la reacción es llevada a cabo en una turbina con agitación

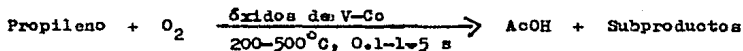
(CSTR-Reactor de turbina con agitación) las condiciones de operación son del rango de 190-210°C y 25-75 atmosferas de presión y disolventes de alto punto de ebullición tales como los poliacilésteres, polihidroalcanos, poliglicoles y materiales similares. La reacción en peso: reactivo/disolvente, varía de 0.05-0.30; la relación molar C₃H₆ / O₂ está cerca de 1.0 y los tiempos de reacción van de 0.10 a 20 minutos la conversión es típicamente: del 45% (14).

Algunos ejemplos son:

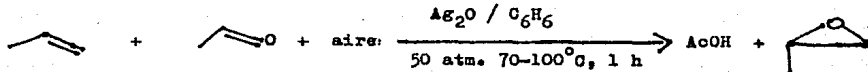
a) El propileno y 1 y 2 buteno fueron oxidados sobre una mezcla de óxidos de Mo-V-Ni y óxidos de Mo-V-Cr a 200-400°C con un tiempo de contacto de 0.1-20 segundos para dar AcOH, pequeñas cantidades de MeCHO, Me₂CO, ácido málico y ácido acrílico (19).



b) El propileno y 1 y 2 buteno fueron oxidados sobre una mezcla de óxidos de V-Co a 200-500°C para dar AcOH con un tiempo de reacción de 0.1-1.5 segundos también fueron obtenidos MeCHO, butadieno, ácido málico y Me₂CO (40).

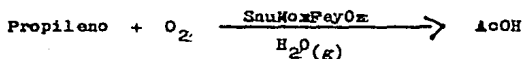


c) Una mezcla de propano y acetaldehído fué oxidada con aire a 50 atmosferas y 70-100°C en presencia de P₂O₅, AgCl, AgNO₃ para dar AcOH y óxido de propileno (41).

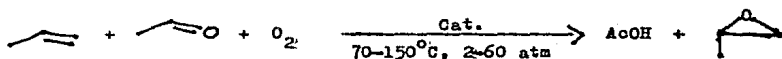


d) El ácido acético fué preparado por oxidación de propileno con oxígeno en presencia de un catalizador del tipo SnuMoxFayOz (u=0.5-2.0, x=1-10, y=0.25-10, z=5-30)

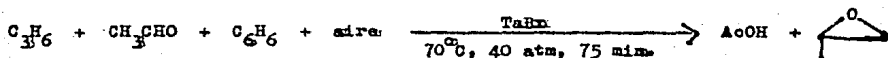
para promover la selectividad de la oxidación de propileno a ácido acético este proceso fué llevado a cabo en presencia de vapor (42).



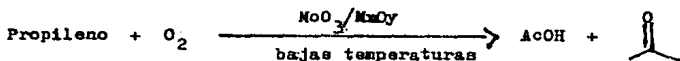
e) El ácido acético y el óxido de propileno fueron producidos por oxidación de propileno y acetaldehído con un gas conteniendo oxígeno, en fase líquida, en presencia de un catalizador, 70-150°C y 2-60 atm. de presión (43).



f) La producción de óxido de propileno y ácido acético por oxidación de propileno y acetaldehído es incrementada selectivamente por el uso de boruros de Ta, Mo, Zr ó N como catalizador. De esta manera pasando aire dentro de una mezcla de C₃H₆, CH₃CHO, C₆H₆ y TaBr₅ a 70°C y 40 atmosferas por un período de tiempo de 75 min, se obtuvo ácido acético y óxido de propileno (44).

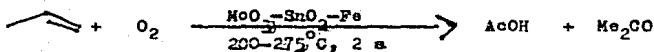


g) También se ha estudiado la oxidación parcial de propileno en presencia de vapor a 200-400°C y 1 atm, sobre mezclas de óxidos de MoO₃/MxO₄ y MoO₃/Fe₂O₃/MxO₄ (donde M=Co, Bi, Sn, Sb, Nb, Cu, Nd). Los catalizadores conteniendo Sn y Nb principalmente producen Me₂CO y AcOH a bajas temperaturas y CO-CO₂ a altas temperaturas.



La adición de Fe₂O₃ a MoO₃/Bi₂O₃ produce un incremento significativo en la actividad (45).

h) De los metales estudiados, el hierro causó un gran incremento en el rendimiento y selectividad para Me_2CO y AcOH , en la reacción de propileno sobre $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2\text{-Fe}$ a $200\text{-}275^\circ\text{C}$, con un tiempo de contacto de 2 segundos y O_2 más vapor de agua (46).



3.4.3 Acido acético a partir de n-butenos.

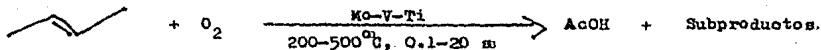
Actualmente el butano es una materia prima más costosa que el buteno en Japón y Alemania por esto y porque la oxidación de n-butenos se lleva a cabo en condiciones suaves, estos procesos han sido desarrollados en Alemania, especialmente por la Chemische Werke Huls (15); este proceso está basado en la VPO de n-butenos a 180-245°C, presiones sobre atmosféricas y un catalizador de óxido de titanio-vanadio, este proceso rinde un 46% de ácido acético (14). Aparentemente la reacción de oxidación se lleva a cabo mejor sobre el 2-buteno que el 1-buteno debido a que este último sufre una isomerización.

Esta isomerización es una aparente desventaja de la reacción, ya que agregando vapor de agua hasta llegar por debajo de los límites de explosión, se obtiene un ácido acético acuoso el cual es utilizado para obtener un ácido de altas concentraciones. En Japón se patentó la oxidación de una fracción de cuatro átomos de carbono que provienen del "cracking" de la nafta, para producir ácido acético.

Rhone-Poulenc describe que en la oxidación de 2-buteno a ácido acético con ácido nítrico a temperaturas arriba de 100°C, los gases nitrosos producidos son oxidados con oxígeno para producir ácido nítrico que se recicla (16).

Algunos ejemplos quedan enmarcados a continuación:

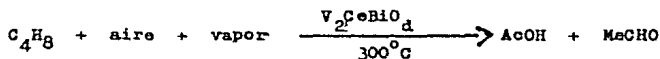
- a) El 2-buteno, isobuteno y propano fueron oxidados a 200-500°C en presencia de un catalizador del tipo Mo-V-Ti, con un tiempo de reacción de 0.1-20 s para dar ácido acético y otros productos tales como: butadieno, aldehídos menores, Me_2CO y otros ácidos menores.



- b) Los butenos fueron oxidados en fase-vapor y temperaturas elevadas para producir ácido acético por tratamiento del sustrato con O_2 en presencia de VaCeBMoO_d (M=Bi, Zn, Sn, Ti; a=10; b,c=2-15; b+c=20; d=20, satisfaciendo la valencia requerida del

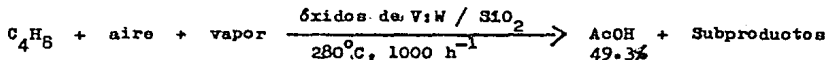
V, Ce y M).

De esta manera una mezcla de 1-2 butenos e isobuteno con aire y vapor fueron calentados a 300°C, usando un catalizador del tipo V_2CeBiO_d para dar ácido acético y acetaldehído (47).

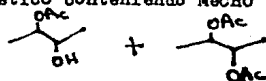


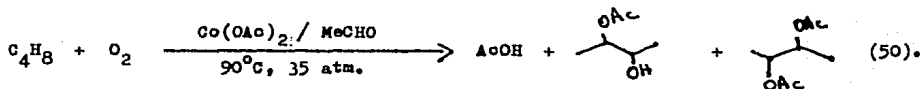
c) La oxidación de mezclas de butenos a ácido acético es catalizada por mezclas de óxidos conteniendo V, Sb y cantidades menores como aditivos de Bi, Nb, Co, Nd, Sm, Zn, Zr o Cr y opcionalmente Al y Fe. Dando una selectividad entre 23.2-58.2% (48).

d) Una mezcla gaseosa de buteno-aire-vapor es pasada sobre un catalizador de óxidos de V y W sobre un soporte de SiO_2 a 280°C y una velocidad de extensión de 1000 h^{-1} para dar AcOH, CH_3CHO y acroleína (49).



e) La oxidación de alquenos sobre mezclas de carboxilatos de Co y compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas) a 70-150°C y 5-50 atm. dan $Me(CH_2)_nCOR$ donde $n=0,1$; R=H, OH, Alquil.

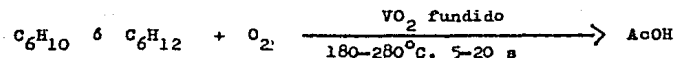
Una mezcla de cis y trans 2-buteno fué oxidada en ácido acético conteniendo MeCHO y $Co(OAc)_2$ a 90°C y 35 atm. para dar AcOH y una mezcla de 



3.4.4 A partir de ciclohexeno, metilhexeno y n-hexenos.

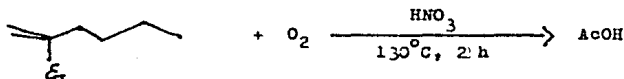
a) El producto mayoritario de la oxidación parcial de ciclohexeno, 1-hexeno y 2-hex-

reno con aire en presencia de VO_2 fundido y oxígeno a $180-280^\circ\text{C}$ con un tiempo de reacción de 5-20 s fué el ácido acético (51):



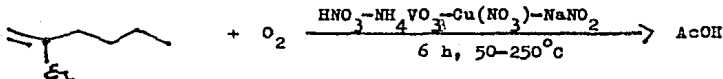
b) Los compuestos RCO_2H , $\text{R}'\text{CO}_2\text{H}$ y $\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{alquil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, alquil) fueron preparados por oxidación de $\text{RR}'\text{C:CHR}''$ por HNO_3/NO_2 a $50-250^\circ\text{C}$.

De esta manera el 2-etil-1-hexeno fué adicionado por goteo durante 2 horas a HNO_3 a una temperatura de 130°C ; El $\text{NO}_2(\text{g})$ se adicionó a una presión constante por una hora y dió: ácido valérico, butírico, propiónico y acético (este fué el producto mayoritario) (52).



c) La oxidación también se puede llevar a cabo en presencia de compuestos de V y Cu.

De esta manera el 2-etil-1-hexeno fué adicionado por goteo en un lapso de una hora a una mezcla de HNO_3 , NH_4VO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y NaNO_2 con agitación vigorosa, para dar después de seis horas; ácido valérico, butírico, propiónico y ácido acético como producto mayoritario (53).



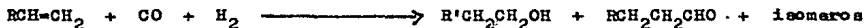
3.5 Carboxilación de metanol.

Las reacciones de monóxido de carbono con moléculas orgánicas han sido desde hace cuatro décadas de gran interés tanto científico como industrial.

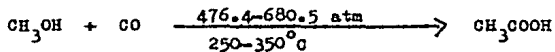
Su aprovechamiento se basa en que es isoelectrónico con el N_2 y su reactividad es activada catalíticamente. Adicionado a moléculas orgánicas inicialmente como un

grupo carbonilo, la reacción de carboxilación lleva a una amplia variedad de compuestos oxigenados tales como; aldehídos, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, etc.

La reacción de carboxilación mejor conocida es la reacción del CO, H y una olefina para formar aldehídos y alcoholes.



Una carboxilación menos conocida es la reacción de CO y MeOH para dar ácido acético.

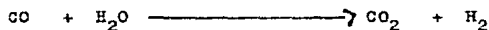


Los primeros catalizadores empleados para la carboxilación de metanol a ácido acético consistieron en compuestos ácidos tales como trifluoruro de boro y ácido fosfórico solo o en presencia de una sal metálica, estos catalizadores fueron usados tanto en fase líquida como sobre un soporte, su uso se caracterizó por las condiciones drásticas de reacción, presión del monóxido de carbono del orden de 700 atm (10000 psia) y temperaturas de reacción de 300°C; tales condiciones de reacción causan problemas de corrosión y baja selectividad.

En 1941 Reppe y colaboradores aplicaron los conocimientos obtenidos sobre la reacción Oro, para la carboxilación de alcoholes, demostrando que los carbonilos metálicos especialmente aquellos de hierro, cobalto y níquel fueron los catalizadores más efectivos para una rápida carboxilación de metanol a temperaturas de 250-270°C y presiones de CO entre 204-340.3 atm. en presencia de halógenos o promotores conteniéndolos; el orden de reactividad de los catalizadores conteniendo un metal del grupo del hierro fué: Ni > Co > Fe, el orden de efectividad de los promotores halogenados fué: I > Br > Cl.

La Badische Aniline and Sodafabrik (BASF) publicó recientemente un proceso comercial para la producción de ácido acético vía carboxilación de metanol.

Se usa un catalizador de cobalto en presencia de un promotor conteniendo: I, CO a una presión de 510.4 atm. y 210°C., la selectividad de metanol y CO para ácido acético es del 90% para cada uno, el subproducto es CO₂ que proviene del CO debido a la reacción competitiva:

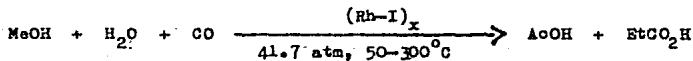


El hidrógeno producido en esta reacción, se consume para producir subproductos tales como metano y acetaldehído y en menor cantidad: etanol, ácido propiónico, propionaldehído, butiraldehído y butanol, todos estos subproductos abarcan casi el 50% del total de la conversión (54).

Finalmente se llevaron a cabo estudios lográndose obtener un catalizador homogéneo en fase líquida para llevar a cabo la carboxilación del metanol a una atmósfera, con una selectividad del 99%. Este sistema catalítico es empleado ahora en los nuevos procesos comerciales de la Monsanto para la producción de ácido acético: el sistema catalítico consiste de rodio-promotor iado en presencia de hidrógeno, las cantidades de subproductos formados durante la reacción son insignificantes (55).

Algunos ejemplos son los siguientes:

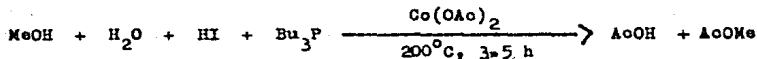
a) Mezclas de MeOH, H₂O y CO fueron calentadas a 50-300°C, CO a una presión parcial entre 0.9677-1021.9 atmósferas sobre un compuesto de Rh-I para dar AcOH y EtCO₂H (56).



b) Los ácidos carboxílicos fueron preparados por carboxilación de alcoholes en fase líquida.

De esta manera una mezcla de MeOH, H₂O, Co(OAc)₂, HI y Bu₃P fueron calentados a

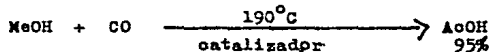
200°C bajo una presión de 340.25 atm de CO por un tiempo de 3.5 horas para dar AcOH y AcOMe (57).



c) La carboxilación de alcoholes es llevada a cabo en presencia de catalizadores de I-Rh conteniendo un quelato polidentado con fósforo como ligando.

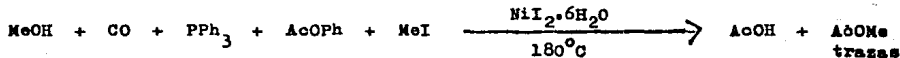
De esta manera la carboxilación de MeOH en presencia del cloruro de di(1,2-bis(difenil-fosfina etano)-carbonil-iridio con P-Ir llevó a la síntesis de ácido acético otros ligandos usados fueron: (bis(difenil(fosfina))metano, (bis(difenil(fosfina))propano, y (bis(difenil(fosfina))butano (58).

d) El metanol fue carboxilado con CO en presencia de complejos de Rh conteniendo quelatos polidentados de P o As como ligandos ejemplo: $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$, $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$. De esta manera tratando el MeOH con CO en presencia de: (di(1,2-bis(difenil fosfina) etano ó cloruro de rodio a una temperatura de 190°C, dio AcOH (59).



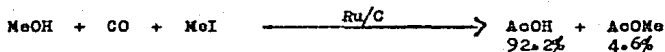
e) Los ácidos carboxílicos fueron preparados bajo condiciones suaves por tratamiento de un alcohol ó éter con CO en presencia de Ni ó un compuesto iodado de níquel ó un ioduro alquilico y un compuesto de un elemento trivalente del grupo del nitrógeno.

De esta manera una mezcla de $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MeI, PPh_3 , AcOPh (disolvente) y MeOH fueron mezclados con CO a una presión parcial de 29 atm. y calentados a 180°C para dar AcOH y trazas de otros compuestos (60).

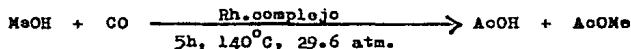


f) La carboxilación de ROH ($R=C_nH_{2n+1}$) sobre promotores conteniendo un halógeno (Br y I) dan los respectivos RCO_2H y algo de RCO_2R .

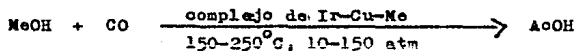
De esta manera el MeOH fué carboxilado en presencia de Ru/C y MeI para dar AcOH y AcOMe (61).



g) El MeOH fué carboxilado por 5 h a 140°C y 29.61 atm. sobre complejos de Rh conteniendo piridina como ligando para dar AcOH y AcOMe (62).

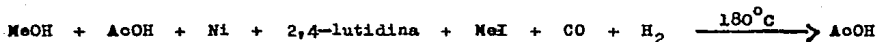


h) La reacción de MeOH con CO sobre un catalizador complejo a base de Ir más CuI y MeI a $150-250^\circ\text{C}$ y 10-150 atm. produjo AcOH y AcOMe (63)



El complejo 1,5-diciclooctadieno-iridio también fué usado como catalizador.

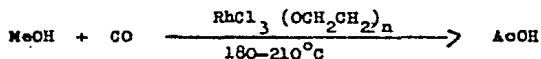
i) El ácido acético fué preparado por carboxilación de MeOH con CO sobre un catalizador incluyendo Ni ó Co, Br^- , I^- y compuestos orgánicos del grupo del nitrógeno. De esta manera se lleva a cabo la siguiente reacción:



Las presiones del CO y H_2 son 53.2 y 9.67 atmosferas respectivamente (64).

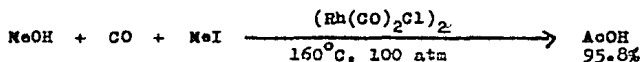
j) El ácido acético fué preparado por carboxilación de MeOH con calentamiento y baja presión en presencia de un catalizador conteniendo Rh y un haluro de metales alcalinos como promotor.

La eficiencia del proceso es mejorada por el uso de un catalizador consistiendo en un complejo polimérico de $RhCl_3$, $Rh(NO_3)_3 \cdot RhBr_3$ con óxido de etileno polimerizado (1000-60000 de peso molecular) y por carboxilación a $180-210^\circ C$ (65).



k) El ácido acético se prepara por carboxilación de MeOH a $160^\circ C$ y CO a una presión de 100 atmosferas en presencia de MeI usando un catalizador del tipo :

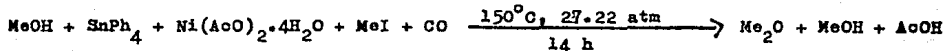
$(Rh(CO)_2Cl)_2$ (66).



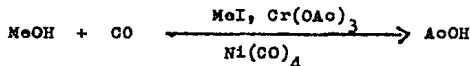
l) La oxidación de metanol a AcOH fué catalizada por $RhCl(PPh_3)_3$ y promovida por C_6Cl_5SH ó C_6F_5SH , el MeI fué un promotor mucho más efectivo (67).

m) Los ácidos monocarboxílicos fueron preparados por carboxilación de alcoholes en presencia de un ioduro y níquel o un compuesto de níquel que actúan como catalizador promovidos por estaño o un compuesto del mismo (68).

De esta manera:



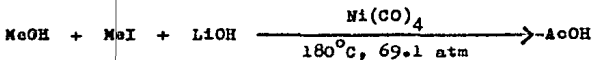
n) La carboxilación de MeOH sobre MeI, $Cr(OAc)_3$, $Ni(CO)_4$ dió AcOH (69).



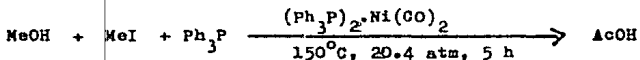
ñ) La carboxilación de ROH (R=alquil, fenil) a RCO_2H fué catalizada por mezclas de níquel o alquil, haluros de acilo y sales de metales alcalinos a $120^\circ C$ y 197.4 atm

para producir ácido acético (70).

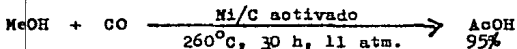
Por esta vía el MeOH fué carboxilado sobre MeI, LiOH y Ni(CO)₄ a 180°C y 69.1 atm. para dar AcOH.



c) Los ácidos carboxílicos fueron preparados por reacción de CO y un alcohol alifático en presencia de I⁻ y un catalizador consistente en esencia de Ni ó un compuesto de níquel y una fosfina como promotor, a 25-350°C y 0.068-680.5 atmosferas. Así MeOH, (Ph₃P)₂Ni(CO)₂, Ph₃P y MeI reaccionaron en un autoclave a 150°C y presión de 20.4 atm de CO y agitación por 5 horas para dar AcOH como producto principal (71).

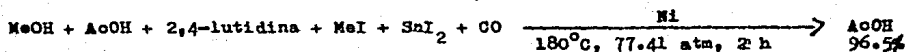


p) El MeOH fué carboxilado sobre un catalizador de Ni/C activado, por un mínimo de 30 horas a 260°C y 11 atm. El AcOH fué obtenido en más de 95% de rendimiento a 300°C y una relación 5:1 de CO:MeOH. A temperaturas inferiores de 260°C se obtienen productos tales como Me₂O, AcOMe y una baja conversión de MeOH (72).



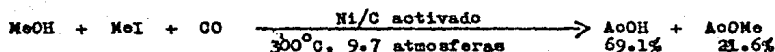
q) Los compuestos RCO₂H (R=alquil, arilalquil) son preparados por carboxilación de ROH con CO y níquel como catalizador y haluros orgánicos o inorgánicos como promotores; en presencia de compuestos orgánicos de nitrógeno.

De esta manera MeOH, AcOH, Ni, 2,4-lutidina, MeI, SnI₂ reaccionaron en un autoclave calentados a 180°C, el CO se adicionó a una presión de 77.41 atm por 2 horas para dar AcOH (73).



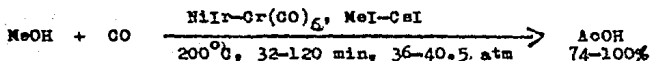
r) El uso de carbón como sopotre de Ni, Co ó compuestos de cobalto y promotores como MeI también ha sido informado para la formación de un ácido monocarboxílico a partir de alcohol y CO.

Así una mezcla de MeOH-MeI-CO fué pasada a 300°C y 9.7 atm sobre carbón activado conteniendo níquel para dar AcOH y AcOMe (74).



s) El AcOH fué preparado por hidroformilación de MeOH sobre un catalizador de Mo ó Ni conteniendo un yoduro y un compuesto orgánico de N ó P, la proporción de las presiones parciales para el H₂ y CO fuerón de 0.05 y 0.4 respectivamente (75).

t) El ácido acético es producido por carboxilación de MeOH a 200°C, 36-40.5 atm de CO ó 4.7-36 atm de una mezcla de H₂/CO por un lapso de 32/120 min como tiempo de residencia, en la presencia de NiI₂-M(CO)₆ como catalizador donde M=Mo, W, Cr y MeI-Ni ó MeI-CsI como cocatalizador para producir AcOH en un rendimiento de 74-100% (76).

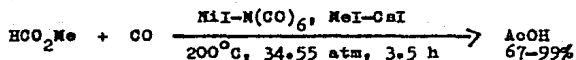


u) La carboxilación de MeOH a AcOH se llevo a cabo partiendo de una mezcla de CO-MeOH-MeI a 250°C, obteniéndose una mezcla de AcOH, AcOMe y Me₂O.

El catalizador usado fué Ni(NO₃)₂/C activado secado a 120°C por 4 horas y calentado a 400°C bajo N₂ ó H₂ por 2 h cada uno (77).

3.6 A partir de formiato de metilo

a) El ácido acético es producido por carboxilación de HCO_2Me en un autoclave a 200°C y 34.55 atm de presión del CO por un lapso de 3.5 h en presencia de $\text{Ni-N}(\text{CO})_6$ como catalizador (M=W, Cr) y MeI-CaI como cocatalizadores para dar un rendimiento de AcOH del orden de 67-99% (78).

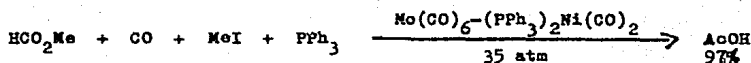


b) Los ácidos carboxílicos de 2-10 átomos de carbono y ácido fórmico fueron preparados simultáneamente por tratamiento de un formiato de alquilo (C_{1-9}) con CO y H_2O en presencia de metales de transición y un promotor conteniendo iodo ó bromo (79).

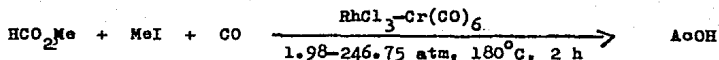


c) Otros catalizadores usados para la formación de AcOH a partir de HCO_2Me contienen Mo, Cu y Ni, un haluro y un derivado nitrogenado ó con fósforo trivalente, como promotor (80).

De esta manera:



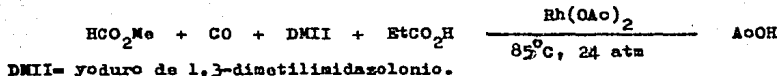
d) El AcOH fué preparado por reordenamiento catalítico de HCO_2Me en presencia de un metal noble ó sus compuestos mezclados con compuestos de un metal del grupo VIB un halogenuro como promotor, a $60-300^\circ\text{C}$ y 1.98-246.75 atm (81).



e) La carboxilación de HCO_2R ($\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) sobre metales de transición, haluros y

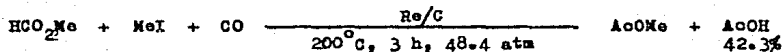
compuestos cuaternarios de elementos del grupo V, dió los ácidos respectivos (82).

Por esta vía:



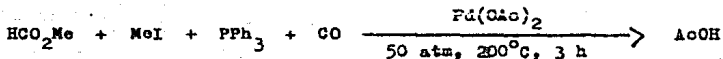
f) El AcOH y AcOMe fueron preparados por calentamiento de HCO_2Me en presencia de catalizadores de Re, haluros y CO. (83).

De esta manera:

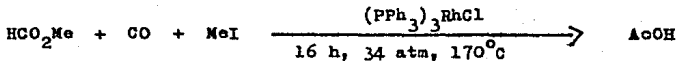


g) El HCO_2Me es convertido a AcOH por reacción en fase líquida con CO a presión y 200°C en presencia de una solución de un complejo de Rh y MeI (84).

h) El ácido acético fué preparado por isomerización catalítica de HCO_2Me sobre compuestos de Pd, Ru y/o Ir y halocompuestos en presencia de CO y trifenilfosfina (85).



i) El AcOH fué preparado por calentamiento de HCO_2Me a 170°C y 34 atm de CO en presencia de $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{-RhCl}$ y MeI por 16 horas (86).



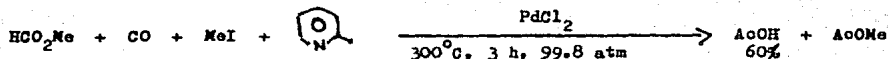
j) Los ésteres fórmicos fueron isomerizados por CO en presencia de:

i) Pd ó compuestos de Pd

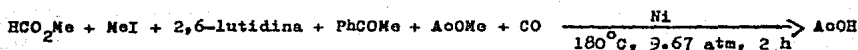
ii) Haluros de alquilo ó haluros de hidrogeno

iii) Una base (87).

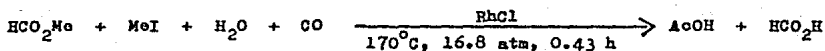
De esta manera:



k) El AcOH fué preparado por isomerización de HCO_2Me en presencia de catalizadores de Ni, MeI, compuestos orgánicos de N, P y CO (88).



l) Los ácidos carboxílicos de 2-10 átomos de carbono y HCO_2H fueron preparados por reacción de formiato de alquilo de 1-9 átomos de carbono con CO, H_2O a temperaturas por arriba de 250°C en presencia de compuestos de un metal de transición y bromuros ó ioduros como promotores (89).



3.7 Uso de gas de síntesis

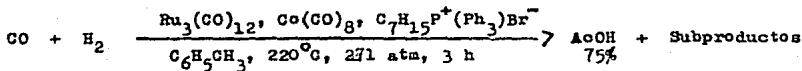
a) Al poner en contacto gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) con un catalizador de Rh-Zr conteniendo Fe, Mn, Mo, Ru, Cr, U, Th, Pd ó Ir a $200\text{-}400^\circ\text{C}$ y 19.7-296 atm, se obtuvieron mezclas de hidrocarburos oxigenados.

Así una mezcla de CO, H_2 fué pasada sobre un catalizador de Rh-Zr-Cr-Mo para dar: CH_4 , MeOH, EtOH, PrOH y AcOH (90).

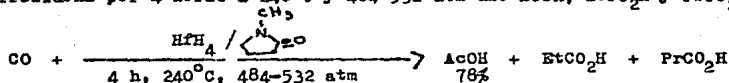


b) El ácido acético fué sintetizado por reacción de CO y H_2 entre 77.5-967.7 atm sobre un catalizador de Ru y Co en presencia de un cocatalizador del grupo VA. ejemplo: aminas, fosfinas, arsinas, etc.

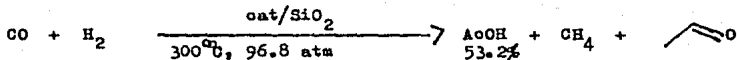
De esta manera: una mezcla de gases de CO y H₂ es puesta dentro de un autoclave conteniendo Ru₃(CO)₁₂, Co₂(CO)₈, Me(CH₂)₆P⁺(Ph₃)Br⁻ en MePh a 271 atm y calentado a 220°C por 3 horas para dar AcOH, AcOMe, AcOEt, MeOH, EtOH y PrOH (91).



o) Los ácidos carboxílicos alifáticos de bajo peso molecular fueron preparados por reacción en fase líquida de CO con H₂ bajo calentamiento y altas presiones en presencia de compuestos de Hf. Por esta vía una mezcla de HfH₄, CO y H₂ en N-metil-2pirrolidona por 4 horas a 240°C y 484-532 atm dió AcOH, EtCO₂H y PrCO₂H (92).



d) El gas de síntesis fué convertido a AcOH, MeCHO y EtOH con un catalizador de Rh-Mn-Zr-X (X=metal alcalino). Así un catalizador del tipo Rh-Mn-Zr-Li-Rb/gel de sílice actúa sobre una mezcla de CO y H₂ a 300°C y 96.8 atm para dar AcOH, MeCHO, CH₄ (93).

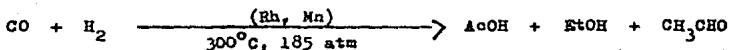


e) A partir de CO y H₂ se prepararon etanol, metanol, y ácido acético en presencia de compuestos de Ru con ó sin compuestos metálicos de los grupos VI a VII y de transición a altas temperaturas y presiones.

Así: Una mezcla de Ru(CO)₁₂, bromuro de heptiltriphenil fosfino y bis-(triphenilfosfonil)ida cloruro de amonio, PhMe, es tratada dentro de un autoclave con CO y H₂ a 280.6 atm y calentada a 220°C para dar MeOH, EtOH, AcOH, AcOMe, AcOEt. (94).

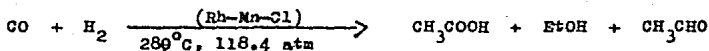
f) Mediante catálisis heterogénea se prepararon EtOH, MeCHO y AcOH a partir de gas

síntesis a 250-350°C y 21-350 atm en presencia de catalizadores conteniendo Rh y Mn (95).

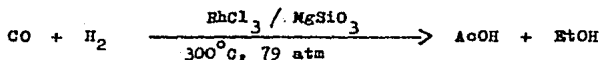


g) El AcOH, CH₃CHO y EtOH también fueron preparados a partir de CO y H₂ en presencia de una sal o complejo de Rh con una valencia menor de 3, un haluro y una sal de magnesio (96).

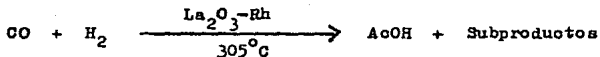
h) El ácido acético, etanol y acetaldehído fueron preparados a partir de CO y H₂ en presencia de un catalizador reductivo conteniendo Rh-Mn-Cl. El catalizador fué calentado con el gas de síntesis a 280°C y 118.4 atm (97).



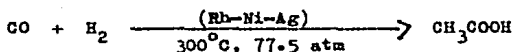
i) El gas de síntesis puesto en contacto a 300°C y 79 atm con un catalizador preparado por RhCl₃ impregnado sobre MgSiO₃ y reducido éste a 350-550°C, da una mezcla de AcOH y EtOH (98).



j) Pasando mezclas de CO y H₂ sobre catalizadores preparados a partir de Rh metálicos y óxidos de los grupos IIA, III, IV, y VB a 50-450°C y 0.5-300 atm se obtienen hidrocarburos conteniendo oxígeno; Pasando una mezcla de CO y H₂ sobre La₂O₃-Rh a 305°C se obtienen MeOH, EtOH, MeCHO y AcOH (99).



k) A partir de CO y H₂ en presencia de un catalizador conteniendo Rh, Ni y Ag 6 B a 300°C y 77.5 atm se produjo ácido acético (100).



1) En la preparación de etanol y ácido acético por tratamiento de CO y H₂ con un compuesto de Rh, se usaron compuestos metálicos a partir de los grupos VI, VIIA y metales de transición, un cocatalizador y un disolvente, altas temperaturas y altas presiones, un disolvente aprótico y PRR'R² y/o HR³R⁴Pi:Z (R³=R⁴=H, haloC₁₋₂₀, alquil, aril, acil, etc.; Z=O.5).

Calentando gas de síntesis con Ru(CO)₁₂Co₂₂(CO)₈, n-C₇H₁₅(Ph)₃P⁺Br⁻, cloruro de iminio-6,5(trifenilfosfonio) y PhMe, por una hora a 348.5 atm y 240°C se obtuvo MeOH EtOH y AcOH (101).

3.8 A partir de aldehídos

Se ha reportado un nuevo tipo de reacción (catalizada homogéneamente) en la cual los aldehídos son convertidos, en presencia de agua y condiciones neutras para dar los correspondientes alcoholes y ácidos carboxílicos.



donde R=H, Me, Et, Ph, MeCH-CH-

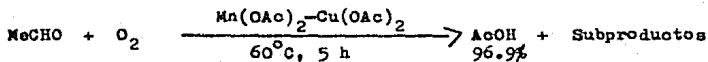
La reacción es catalizada por una gran variedad de complejos conteniendo Rh, Ir y Ru tales como: (Rh₂(C₅Me₅)₂(OH)₃Cl, (M₂(C₅Me₅)₂Cl₄, M-Rh, M-Ir, (Ru₂(P-Cimeno)₂Cl₄, (Ru₂(C₆Me₆)₂(OH)₃Cl) y es llevado a cabo a temperatura ambiente ó elevada.

La reacción recuerda a la de Cannizzaro:



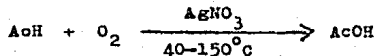
En la cual los aldehídos son transformados a alcoholes y sales de ácidos carboxílicos (en fase acuosa), sin embargo la reacción de Cannizzaro usualmente no ocurre en ausencia de bases o con aldehídos que tengan un hidrógeno alfa unido al grupo -CHO, porque entonces la condensación aldólica está en competencia y es muy rápida. En contraste las reacciones catalizadas por metales dan generalmente ácido acético y etanol a partir de acetaldehído (102).

a) El ácido acético fué preparado por la oxidación de MeCHO con oxígeno gaseoso conteniendo oxígeno en presencia de mezclas de $Mn(OAc)_2$ y $Cu(OAc)_2$ (103).

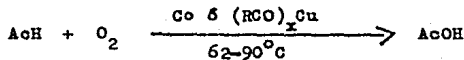


b) La oxidación de acetaldehído fué llevada a cabo continuamente en presencia de ortobenceno disustituidos bifuncionalmente tales como: 2-HOC₆H₄CO₂H, 2-AcOC₆H₄CO₂H, etc. (104).

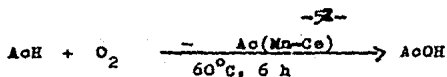
c) El acetaldehído y propileno fueron oxidados con oxígeno a AcOH y óxidos de propileno, en fase líquida a 40-150°C y presencia de Ag_2O , AgI, $AgNO_3$, AgCl ó V_2O_5 (105).



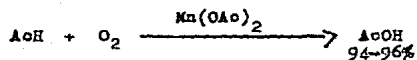
d) La oxidación de acetaldehído catalizada por Co y acilatos de cobre fué llevada a cabo a 62-90°C en una dilución de ácido acético, con oxígeno suficiente para dar un porcentaje determinado en el gas exterior (106).



e) La oxidación de acetaldehído a ácido acético con oxígeno fué realizada en presencia de sales de Mn-Ce ó acetatos de Mn-Ce-Cu, al poner Mn-Ce en AcOH en un reactor conteniendo MeCHO y O_2 a 60°C se produce AcOH (107).

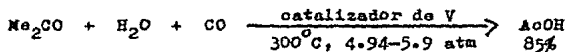


f) El ácido acético fué preparado con rendimientos de 94-96% por la oxidación de acetaldehído con oxígeno en presencia de $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (108).



3.9 A partir de cetonas

a) Por esta vía el ácido acético fué preparado por oxidación de Me_2CO , Me_2CHOH y MeCOEt en fase gaseosa a 4.94-5.9 atm y 300°C , en presencia de un catalizador conteniendo V, H_2O y CO_2 (opcional), bajo estas condiciones se obtiene AcOH (109).

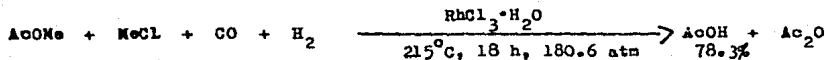


b) La oxidación en fase líquida de 2-metil-ciclohexanona en presencia de esterato de cobre a 100°C , rindió los siguientes ácidos: Alfa-oxo-ε-hidroperóxido cíclico, ε-oxocantico, acético y capríico, así como ε-metil-ε-caprolactona (110).

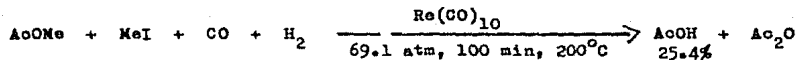
c) La oxidación en fase líquida de Me_2CO se lleva a cabo a 170°C , 50 atm, durante 5 h, para producir los ácidos: acético y fórmico así como anhídrido carbónico (111).

3.10 Miscelaneos

a) El anhídrido y ácido acético fueron preparados por hidroformilación de AcOMe y/o Me_2O en presencia de un catalizador del grupo VIII conteniendo un metal y sales cuaternarias con un compuesto clorado como promotor, por ejemplo: Cl_2 , HCl , MeCl , así el AcOMe , MeCl y $\text{RhCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ son puestos en contacto con CO y H_2 , calentado por 18 h a 215°C y 180.6 atm para dar: AcOH , Ac_2O y $\text{MeCH}(\text{OAc})_2$ (112).

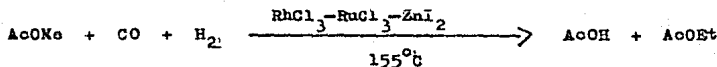


b) El anhídrido acético, ácido acético y acetato de etilideno son preparados por carboxilación de AcOMe y Me₂O con CO ó CO/H₂ mezclados con catalizadores conteniendo Re ó compuestos de éste, un halocompuesto orgánico, halógeno ó haluro, un compuesto terciario o cuaternario de N, P, As ó Sb y un acetato de alquilo. De esta manera: El AcOMe, MeI, 1-1-dimetil yoduro de imidazol y Re₂(CO)₁₀ son puestos dentro de una autoclave con CO y H₂ y calentados a 200°C por 100 minutos a una presión de 69.1 atm para dar: Ac₂O, MeCH(OAc)₂ y AcOH (113).



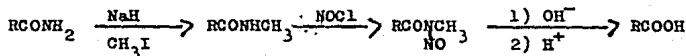
c) Los ésteres del tipo RCO₂R' (donde R y R' son el mismo ó diferente alquilo) son tratados con CO/H₂ sobre un compuesto de Ru, yoduros metálicos del grupo II o de metales de transición y/o bromuros de éstos o de metales del grupo VIII, para producir el correspondiente RCO₂H, R'CO₂H, RCO₂CH₂R y R'CO₂CH₂R.

Así el AcOMe es puesto en contacto con CO y H₂ sobre RhCl₃-RuCl₃-ZnI₂ a 155°C para dar: AcOEt y AcOH (114).



d) A partir de amidas

Este proceso normalmente es llevado a cabo por hidrólisis en presencia de un ácido o una base fuertes (13).



e) La fotólisis de etanol con oxígeno usando luz a una frecuencia de $\nu < 45000 \text{ cm}^{-1}$

dió como resultado la formación de AcOH , CH_3CHO , H_2O_2 y HCHO (115).

f) La formación del acetato de sec-butilo se lleva a cabo en fase líquida con aire u oxígeno a $150-190^\circ\text{C}$, en presencia de cobalto.

Así el $\text{AcOCH}(\text{Me})\text{Et}$, H_2O (g), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{HOAc}$ y oxígeno fueron puestos en un reactor a 170°C y 13 atm para dar AcOH y otros productos tales como AcOMe , etc. (116).

g) El diacetato de etilideno y el ácido acético fueron preparados por reacción de AcOMe , Me_2O con CO y H_2 en presencia de un compuesto del grupo VIII, un haluro y NH_3 .

Así una mezcla de AcOMe , AcOH , MeI , RhCl_3 , NH_3 , CO y H_2 , a 175°C por un lapso de 2 h, dio $\text{MeCH}(\text{OAc})_2$ y AcOH (117).

h) La oxidación en fase líquida de fracciones de gasolina provenientes del petróleo del medio oriente (punto de ebullición entre $15-95^\circ\text{C}$) a $170-210^\circ\text{C}$ y una presión de 4.9 atm usando aire, produjeron RCO_2H (118).

i) Las parafinas de bajo peso molecular también han sido oxidadas con Na_2MoO_4 en solución para dar mezclas de AcOH , HCO_2H y EtCO_2H (119).

4 ANALISIS

4.1 Impurezas típicas

Dependiendo de los procesos de manufactura, el ácido acético puede contener trazas de las siguientes impurezas: sulfatos, sulfitos, ácido clorhídrico, acetatos metálicos, cloruros, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, arsenico, cobre, zinc, estaño, níquel, brea (madera), ácido fórmico, ésteres, aldehídos, etc.

4.2 Acido cristalizabile comercial

Debe contener por lo menos 97% de ácido absoluto, algunos ensayos para comprobar esta concentración son los siguientes:

- a) Se agitan 9 volúmenes de esencia de trementina con un volumen de ácido, no debe producirse enturbiamiento si el ácido contiene 97% ó más de ácido absoluto.
- b) La esencia de limón se disuelve en un ácido que tenga más de 2% de agua.
- c) La esencia de clavel se disuelve en un ácido que contenga todavía 10% de agua.
- d) El ácido de 99.5% no produce enturbiamiento alguno en esencia de trementina.

4.3 Acido acético glacial (U.S.P) (120)

Requerimientos:

% de ácido $C_2H_4O_2$	99.5-100.5
identificación	pasa prueba USP
punto de congelación	15.6°C
residuos no volátiles (mg)	1
cloruros	pasa prueba USP
sulfatos	no hay turbidez
metales pesados (ppm)	≤5
substancias oxidables	no hay reacción
ensayo	pasa prueba ACS

Pruebas:

Identificación: una mezcla de 1 volumen de ácido con 2 volúmenes de agua responden a las pruebas para acetatos.

Residuos no volátiles: evaporar 20 ml de ácido en un crisol tarado y secar a 150°C por una hora, el peso del residuo no debe ser mayor de 1.0 mg.

Cloruros: diluir un mililitro del ácido en 20 ml de agua y después agregarle 5 gotas de nitrato de plata, no debe producirse opalescencia.

Sulfatos: diluir un mililitro del ácido en 10 ml de agua y posteriormente adicionar un mililitro de cloruro de bario, no debe presentarse turbidez.

Metales pesados: al residuo obtenido en la prueba para residuos no volátiles se le adicionan 8 ml de ácido clorhídrico 0.1N, se calienta suavemente hasta disolución total y después se afora a 100 ml y se toman 20 ml de esta, el límite es de 5.0 ppm según procedimientos USP-231 (sulfuros coloridos).

Substancias oxidables fácilmente: diluir 2 ml de ácido con 10 ml de agua y adicionarle 0.1 ml de KMnO_4 0.1N, el color rosa no cambia a café en un lapso de dos horas.

Ensayo: medir 2 ml de ácido y agregarle 40 ml de agua, posteriormente se adicionan unas gotas de fenolftaleína y se titula con NaOH 1N, cada mililitro de NaOH 1N es equivalente a 60.05 mg de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

4.4 Reactivo analítico (121, 122).

Requerimientos	Especificaciones		Resultados típicos
color (APHA)		10 máx.	10
ensayo (% CH_3COOH)	99.6	99.7 mín.	99.7
prueba de dilución	Pasar prueba ACS	pasar prueba ACS	pasa prueba ACS
residuo de la evaporación (%)		0.001 máx.	0.001
cloruros (% máx)	0.0005	0.0001	0.0001
sulfatos (% máx)	0.0005	0.0001	0.0001
metales pesados (% máx)	0.0002	0.00005	0.00005
hierro (% máx)	0.0002	0.00002	00.00002
níquel (% máx)		0.00001	
arsénico (% máx)	0.0002		
substancias reductoras del permanganato		pasar prueba ACS	
substancias reductoras del dicromato		pasar prueba ACS	pasa prueba ACS
apropiado para titulaciones no acuosas		pasar prueba ACS	
punto de congelación límite °C	15.5		
peso por mililitro ($\text{g}/20^\circ\text{C}$)	1.048-1.051		
residuo no volátiles (% máx)	0.01		
densidad		1.049 ± 0.001	

4.5 Soluciones (123)

a) Acido acético comercial es una solución que contiene más del 36% y menos del 37% por peso de $C_2H_4O_2$.

b) Acido acético diluido, contiene en cada 100 ml más de 5.7 y menos de 6.3 g de $C_2H_4O_2$. Esta solución puede ser preparada de la siguiente manera:

Acido acético 15.8 ml

agua purificada hasta

aforar a 1000 ml

c) Acido acético 1N diluir 60 ml de ácido acético glacial con agua y aforar a 1000 ml.

d) Acido acético 2N adicionar 116 ml de ácido acético glacial a agua y aforar a 1000 ml, dejar enfriar la solución a temperatura ambiente.

e) Acido acético - Acetato de amonio (buffer), disolver 77.1 g de acetato de amonio en agua, adicionarle 57 ml de ácido glacial y aforar a 1000 ml con agua.

f) El ácido acético para irrigación es una solución estéril de ácido acético glacial en agua y sirve como solución inyectable.

Cada 100 ml contienen más de 237.5 y menos de 262.5 mg de $C_2H_4O_2$.

g) Acido acético otico: es una solución de ácido acético glacial en un disolvente no acuoso adecuado.

Contienen más de 85% y menos de 130% de la cantidad marcada de $C_2H_4O_2$.

4.6 Determinación cualitativa y cuantitativa de $C_2H_4O_2$ en: Acido acético concentrado, diluido, glacial, irrigación y otico (124).

a) Acido acético:

Cualitativa: responde a la prueba para acetatos.

Cuantitativa: poner 6 ml de ácido acético en un matraz tarado, adicionarle 60 ml de agua, unas gotas de fenolftaleina y titular con hidróxido de sodio 1N cada ml de hidróxido de sodio 1N es equivalente a 60.05 mg de $C_2H_4O_2$.

b) Acido acético diluido:

Cualitativa: responde a la prueba para acetatos.

Cuantitativa: poner 25 ml de ácido acético diluido en un matraz y adicionarle 15 ml de dióxido de carbono libre de agua, agregarle unas gotas de fenolftaleína y titular con hidróxido de sodio 1N cada ml de hidróxido de sodio es equivalente a 60.05 mg de $C_2H_4O_2$.

c) Acido acético glacial:

Cualitativa: una mezcla de 1 volumen de ácido y 2 volúmenes de agua responden a la prueba para acetatos.

Cuantitativa: medir 2 ml de ácido y ponerlos en un matraz previamente tarado, adicionarle 40 ml de agua y unas gotas de fenolftaleína y titular con hidróxido de sodio 1N cada ml de hidróxido de sodio es equivalente a 60.05 mg de $C_2H_4O_2$.

d) Acido acético para irrigación:

Cualitativa: evaporar 100 ml de ácido hasta un volumen de 10 ml la solución resultante de la evaporación responde para acetatos.

Cuantitativa: pipetear 50 ml del ácido y ponerlos en un matraz, adicionar unas gotas de fenolftaleína y titular con hidróxido de sodio 0.1N.

Cada ml de hidróxido de sodio es equivalente a 6.005 mg de $C_2H_4O_2$.

e) Solución ótica de ácido acético:

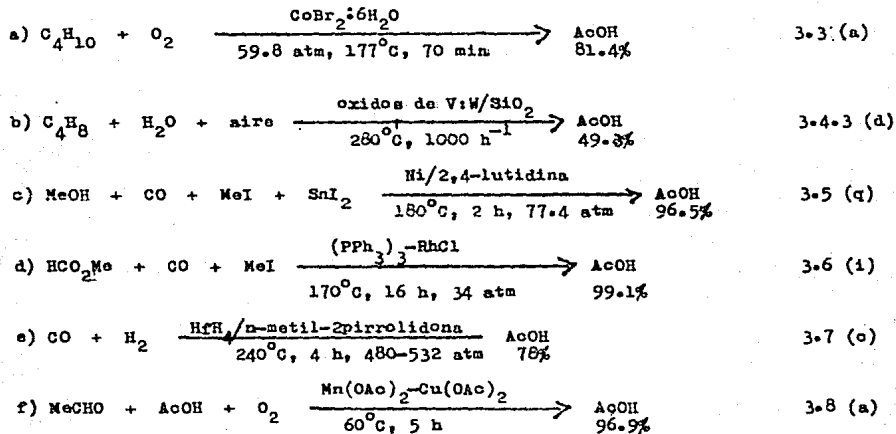
Cualitativa: i) diluir 5 ml de ácido con 10 ml de agua y ajustar a un pH de 6.85 con hidróxido de sodio 1N, después adicionar cloruro férrico hasta un color rojo fuerte y éste es destruido por la adición de un ácido mineral.

ii) Calentar una muestra con ácido sulfúrico y alcohol, el acetato de etilo es reconocible por su olor característico.

Cuantitativa: poner una muestra de ácido acético solución ótica que contenga aproximadamente 100 mg de ácido acético glacial en un matraz y adicionarle 5 ml de una solución de cloruro de sodio saturado y 40 ml de agua, agregar tres gotas de fenolftaleína y titular con hidróxido de sodio 0.1N hasta un color rosa. Cada ml de hidróxido de sodio 0.1N es equivalente a 6.005 mg de $C_2H_4O_2$.

5 DISCUSSION

Las reacciones representativas para obtener ácido acético en alto rendimiento son:



Analizando estas reacciones, la síntesis de mayor rendimiento es la que utiliza formiato de metilo como materia prima y en segundo termino (f) la que parte de acetaldehido, pero en ésta, las condiciones de reacción son menos severas que las utilizadas para todas las otras reacciones. Aunque el tiempo de reacción es mayor que el utilizado en los alcanos, gas de síntesis y metanol, es menor que en los alquenos y formiato de metilo, una gran ventaja que tiene sobre el resto es que no utiliza presión alguna y el catalizador usado no es muy sofisticado.

A partir de metanol se observa el tercer mejor rendimiento y muy similar al anterior pero las condiciones son más severas que las utilizadas en los alcanos, formiato de metilo y acetaldehido, además aquí se utiliza un promotor para llevar a cabo la reacción y el catalizador utilizado es un metal simplemente, a partir de formiato de metilo las condiciones de reacción son menos severas ó drásticas que las

utilizadas a partir de metanol, pero la mayor desventaja del proceso del formiato es que tiene un tiempo de reacción muy alto. A partir de alcanos y gas de síntesis se obtiene un rendimiento regular, para los primeros se tienen condiciones de reacción menos severas que las utilizadas en alquenos y metanol, a partir de gas de síntesis la gran desventaja es que se utilizan altas temperaturas, las presiones más altas informadas y un catalizador algo sofisticado.

La síntesis a partir de alquenos es la más baja en rendimiento.

El ácido acético por su gran versatilidad se usa ya sea como disolvente en muchas reacciones químicas o para producir una gran variedad de productos finales o intermedarios tales como: acetatos de vinilo, de celulosa, de amonio, etc. Los cuales se usan a su vez en industrias tales como: perfumería, fotografía, de textiles, plásticos, etc.

El ácido acético sufre reacciones en las que se sustituye el hidrógeno o el oxhidri-
lo del grupo funcional carboxilo, el carbonilo por lo general queda inalterado.

Las reacciones presentadas son: disociación, electrólisis, oxidación, peroxidación, formación de sales, pirólisis, deshidratación intermolecular, adición a acetileno, halogenación alfa, sustitución del grupo OH, formación de cloruro de ácido, reducción y adición a epóxidos.

6 RESUMEN

Se presentan las rutas sintéticas para obtener ácido acético clasificadas por tipo de reacción y materia prima de partida.

Se expone inicialmente un capítulo de propiedades físicas y químicas así como su importancia comercial en función de sus usos (capítulo 2) y distribución de los mismos.

En el capítulo 3 se indican numerosos ejemplos de las vías de síntesis tanto a nivel laboratorio como industrial, un resumen de ambos se indican en las tablas 6.1 y 6.2.

Dependiendo del método empleado para preparar el ácido, éste contendrá determinadas impurezas, mismas que se indican en el capítulo 4 así como las tolerancias para las mismas en función del grado o nivel de calidad especificada, soluciones diluidas, etc.

Por su relación con el tema se resumen también los métodos de análisis que se consideraron más importantes para la presentación de este capítulo.

Se presentan finalmente los capítulos de discusión y conclusiones del análisis que se consideraron más relevantes y de los hechos más sobresalientes, así como la bibliografía consultada para la realización de este trabajo.

Materia prima	temperatura (°C)	medio
$C_n H_{2n+2}, O_2, KMnO_4$		básico
$ROH, O_2, KMnO_4$	ambiente	básico
$RCOH, O_2, KMnO_4, H_2SO_4$	20	ácido
$RCOR', K_2S_2O_8$		ácido
$RCOOR', H_2O$	ambiente	ácido
RCH, H_2O		ácido ó básico
CH_3MgBr, CO_2	bajas	ácido, anhidro
ácido malónico	130	

Tabla 6.1 Métodos de obtención a escala de laboratorio.

Materia prima	catalizador	T(°C)	P(atm)	t(min)	disolvente
C_nH_{2n+2}, O_2	$CoBr_2 \cdot 6H_2O$	177	59.8	70	
C_nH_{2n} , aire	óxidos de V:W	280		1000	agua
MeOH, CO, MeI, SnI_2	Ni	180	77.4	120	2,4-lutidina
HCO_2Me, CO, MeI	$(Ph_3P)_3-RhCl$	170	34	960	
CO, H_2	HfH_4	240	48.4	240	N-metil-2-pirrolidona
MeCHO	$Mn(OAc)_2 \cdot Cu(ClO_4)_2$	60		300	AcOH

Tabla 6.2 Principales métodos de obtención a nivel industrial de ácido acético.

7 CONCLUSIONES

Este petroquímico es de los más importantes en la industria química orgánica por sus múltiples usos y derivados, como quedó enmarcado en el capítulo dos.

Los derivados de mayor impacto económico son los acetatos de vinilo y celulosa, los mismos que cubren aproximadamente las dos terceras partes de su demanda.

Se han investigado diversas vías sintéticas para la obtención de ácido acético tanto a nivel laboratorio, como industrialmente.

En las numerosas reacciones y ejemplos se destaca el papel relevante del catalizador como factor decisivo, así como las condiciones de reacción para producir un alto rendimiento y una alta selectividad.

En base a los parámetros informados los mejores procesos de obtención a nivel industrial parecen ser: la isomerización del formiato de metilo, la oxidación del acetaldehído y la carboxilación del metanol.

La factibilidad económica de un proceso en particular dependerá de: la materia prima, el equipo usado, el lugar donde se lleve a cabo dicho proceso, así como un estudio de mercado de dicho proceso; Siendo este último parámetro el más importante de los mencionados.

Observamos en el capítulo cuatro todas las impurezas que puede contener el ácido acético dependiendo de la materia prima usada y de los recipientes usados para llevar a cabo dicha síntesis.

Se visualizó y evaluó el perfil bibliográfico de la información acerca de las propiedades y rutas sintéticas del ácido acético.

Se cumplieron todos los objetivos planteados al principio de este trabajo.

8 BIBLIOGRAFIA

- 1) Stohmann F.B.K.- "Gran enciclopedia de química industrial"
6ed, Grijalbo, España, 1960.
- 2) Thorpe Edward.- "Enciclopedia de química industrial"
Mc Graw-Hill, New York, 1962.
- 3) Kirk D.F and Othmer F.D.- "Enciclopedia of chemical technology"
The interscience encyclopedia, Inc. New York, 1968.
- 4) Perry H.R y Chilton H.C.- "Chemical engineers' handbook"
5ed Mc Graw-Hill, New York 1973.
- 5) Dean A.J.- "Lang's handbook of chemistry"
11ed, Mc Graw-Hill, New York, 1973.
- 6) Ellis G.P.- "Química orgánica"
Limusa-Wiley, México, 1969.
- 7) March J.- "Advanced organic chemistry"
Mc Graw-Hill, New York, 1968.
- 8) Morrison R.T y Boyd R.N.- "Química orgánica"
1ªed en español, Fondo educativo interamericano, México, 1976.
- 9) Fieser F.L y Fieser M.- "Química orgánica superior"
Grijalbo, Barcelona, 1966.
- 10) Hydrocarbon Processing.- 53, 103, (1974)
- 11) Olayo G y Cruz R.- "Estudio económico de la producción del ácido acético
en México". Tesis UNAM, Fac. Química, 1975.
- 12) Rakoff H.- "Química orgánica fundamental"
Limusa-Wiley, México, 1971.
- 13) Buehler A.C y Pearson E.D.- "Survey of organic syntheses"
Wiley Interscience, E.U.A, 1977
- 14) Hydrocarbon processing.- 46, 106, (1970)
- 15) Hydrocarbon processing.- 50, 106, (1974)

- 16) Hydrocarbon processing-- 52, 247, (1976)
- 17) Ger. Offen Pat 2,814,807 (1978) C.A Vol (1979)
- 18) Eur. Pat 2682 (1979) C.A Vol 91 (1979)
- 19) Eur. Pat 2,481 (1979) C.A Vol 91 (1979)
- 20) Naftekimiya-- 14, 843 (1974) C.A Vol 83 (1975)
- 21) U.S. Pat 3,859,346 (1975) C.A Vol 83 (1975)
- 22) Tr. Tallin. Politekn.-- 390, 61 (1975) C.A Vol 85 (1976)
- 23) U.S. Pat 3,907,833 (1975) C.A Vol 84 (1976)
- 24) U.S.S.R. Pat 643,495 (1977) C.A Vol 90 (1979)
- 25) U.S. Pat 4,158,740 (1979) C.A Vol 91 (1979)
- 26) U.S. Pat 4,032,570 (1969) C.A Vol 87 (1977)
- 27) U.S. Pat 4,053,417 (1977) C.A Vol 87 (1977)
- 28) Ger. Offen. Pat 2,632,898 (1977) C.A Vol 87 (1977)
- 29) U.S. Pat 4,192,951 (1975) C.A Vol 93 (1980)
- 30) Rom. Pat 63,731 (1978) C.A Vol 92 (1980)
- 31) ~~Exam~~ Pat 3,399 (1979) C.A Vol 92 (1980)
- 32) Brit. Pat 1,553,820 (1979) C.A Vol 93 (1980)
- 33) JP. 59,36,546 (1984) C.A Vol 101 (1984)
- 34) Fr. Pat 2,478,626 (1981) C.A Vol 96 (1982)
- 35) U.S. Pat 3,997,602 C.A Vol 86 (1977)
- 36) Hydrocarbon processing-- 49, 117, (1976)
- 37) Hua Hsueh Tung Pao-- 4, 211, (1976) C.A Vol 86 (1977)
- 38) Halcon SD Group, Ino. C.A Vol 98 (1983)
- 39) Ital. Pat 909,299 (1972) C.A Vol 84 (1976)
- 40) Ital. Pat 912,371 (1972) C.A Vol 84 (1976)
- 41) JP. 76,18,926 C.A Vol 84, (1976)
- 42) U.R.S.S. Pat 444,765 (1974) C.A Vol 82 (1975)
- 43) U.R.S.S Pat 658,133 (1979) C.A Vol 91 (1979)

- 44) Ger. Pat 2,810,857 (1979) C.A Vol 91 (1979)
- 45) U.S Pat 4,272,408 (1981) C.A Vol 91 (1982)
- 46) Ital. Pat 894,050 (1972) C.A Vol 82 (1975)
- 47) U.S. Pat 4,115,442 (1978) C.A Vol 90 (1979)
- 48) U.S. Pat 4,219,671 (1980) C.A Vol 93a(1980)
- 49) JP. Pat 7,440,446 (1974) C.A Vol 82 (1975)
- 50) Eur. Pat 41,726 (1981) C.A Vol 85 (1982)
- 51) Tri Tallin. Politekn. Inst. 390, 45, (1975)
- 52) JP. Pat 7,504,647 (1975) C.A Vol 82 (1975)
- 54) Chemical Technology-- 600, (1971)
- 55) Hydrocarbon Processing-- 76, 51, (1972)
- 53) JP Pat 7,504,648 (1975) C.A Vol 82 (1975)
- 56) U.S. Pat 4,111,982 (1978) C.A Vol 90 (1979)
- 57) U.S. Pat 4,133,963 (1979) C.A Vol 90 (1979)
- 58) U.S. Pat 4,102,921 (1978) C.A Vol 90 (1978)
- 59) U.S. Pat 4,102,920 (1978) C.A Vol 90 (1979)
- 60) Ger. Offen. Pat 2,842,267 (1979) C.A Vol 91 (1979)
- 61) PCT. INT Pat 8,001,856 (1981) C.A Vol 95 (1981)
- 62) Fr. Pat 2,264,801 (1975) C.A Vol 84 (1976)
- 63) FR. Pat 2,317,269 (1977) C.A Vol 87 (1977)
- 64) JP. Pat 57,175,140 (1982) C.A Vol 98 (1983)
- 65) U.S.S.R. Pat 1,108,088 (1984) C.A Vol 101 (1984)
- 66) Zh. Prikl. Khim. 118, 48(5) (1975) C.A Vol 82 (1975)
- 67) C. Catal. 269, 47(2) (1977) C.A Vol 87 (1977)
- 68) U.S. Pat 4,134,912 (1979) C.A Vol 90 (1979)
- 69) Eur. Pat 37,354 (1981) C.A Vol 96 (1982)
- 70) Eur. Pat 35,458 (1981) C.A Vol 96 (1982)

- 71) U.S. Pat 4,356,320 (1982) C.A Vol 99 (1983)
- 72) Ind. Eng. Chem. 436, 22(3) (1983)
- 73) Eur. Pat 65,817 (1981) C.A Vol 98 (1983)
- 74) Eur. Pat 69,514 (1983) C.A Vol 98 (1983)
- 75) Ger. Offen. De 3,319,362 (1983) C.A Vol 100 (1984)
- 76) Ger. Offen. De 3,335,595 (1984) C.A Vol 100 (1984)
- 77) JP. 59,139,330 (1984) C.A Vol 101 (1984)
- 78) Ger. Offen. De 3,335,694 (1984) C.A Vol 100 (1984)
- 79) JP. 57,159,736 (1982) C.A Vol 98 (1983)
- 80) Neth. Appl. NL 82,02,188 (1982) C.A Vol 96 (1983)
- 81) Ger. Offen. De 3,236,351 (1984) C.A Vol 101 (1984)
- 82) Eur. Pat. Appl. EP 109,212 (1984) C.A Vol 101 (1984)
- 83) JP. 76,66,703 (1976) C.A Vol 85 (1976)
- 84) Bryant, F.J., Johnson W.R. C.A Vol 81 (1975)
- 85) JP. 81,83,439 (1981) C.A Vol 83 (1975)
- 86) U.S. Pat 4,194,056 (1980) C.A Vol 93 (1980)
- 87) JP. 81,22,745 (1985) C.A Vol 95 (1981)
- 88) JP. 81,73,040 (1981) C.A Vol 95 (1981)
- 89) Eur. Pat. Appl. EP 60,695 (1982) C.A Vol 98 (1983)
- 90) Eur. Pat. Appl. EP 30,110 (1981) C.A Vol 196 (1982)
- 91) JP. 58,67,641 (1983) C.A Vol 99 (1983)
- 92) JP. 59,31,730 (1984) C.A Vol 101 (1984)
- 93) JP. 59,78,130 (1984) C.A Vol 101 (1984)
- 94) JP. 58,172,231 (1983) C.A Vol 100 (1984)
- 95) Ger. Offen. Pat 2,628,463 (1976) C.A Vol 87 (1977)
- 96) Ger. Offen. Pat 2,825,495 (1979) C.A Vol 92 (1980)
- 97) Ger. Offen. Pat 2,825,598 (1979) C.A Vol 92 (1980)

- 98) Ger. Offen. Pat 2,814,427 (1979) C.A Vol 92 (1980)
- 99) Eur. Pat. Appl 22,358 (1981) C.A Vol 95 (1981)
- 100) JP. 59,25,340 (1984) C.A Vol 100 (1984)
- 101) JP. 58,180,436 (1983) C.A Vol 101 (1984)
- 102) Journal Chemical S. Dalton 2342, (1980)
- 103) JP. Pat 7,733,614 (1977) C.A Vol 87 (1977)
- 104) Ger. Offen. Pat 2,757,173 (1979) C.A Vol 91 (1979)
- 105) Ger. Offen. Pat 2,225,450 (1979) C.A Vol 91 (1979)
- 106) Ger. Offen. Pat 2,757,222 (1979) C.A Vol 91 (1979)
- 107) JP. 80,167,242 (1980) C.A Vol 95 (1981)
- 108) Ger. Offen. Pat 2,514,095 (1976) C.A vol 86 (1977)
- 109) Ger. Offen. Pat 2,525,296 (1976) C.A Vol 85 (1976)
- 110) Zh. Prikl. Khim. 48 (1), 22 (1975)
- 111) Prom-st. Arn 29, 8 (1980) C.A Vol 94 (1981)
- 112) Ger. Offen. De 3,144,772 (1983) C.A Vol 99 (1983)
- 113) Ger. Offen. De 3,148,006 (1981) C.A Vol 99 (1983)
- 114) Eur. Pat. Appl. EP 31,606 (1981) C.A Vol 96 (1982)
- 115) Zh. Prikl. Spektrosk 25 (2), 319 (1976) C.A Vol 97 (1983)
- 116) Ger. Offen. De 3,019,932 (1981) C.A Vol 96 (1982)
- 117) JP. 81,150,031 (1981) C.A Vol 96 (1982)
- 118) Brit. Pat 1,383,058 (1975) C.A Vol 82 (1975)
- 119) Fr. Demande Pat 2,220,501 (1974) C.A Vol 83 (1975)
- 120) Faith, L. W, Keyes B.D. and Clark L. K.- "Industrial Chemicals"
3ed, J. Wiley, New York, 1965,
- 121) Orozco D.F.- "Análisis químico cuantitativo"
6ed, porrúa, Mexico, 1983.