

50
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE MERCADO Y PROCESOS DE OBTENCION DE ACIDO ACETICO

Trabajo Monográfico de Actualización
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
EDUVIGES ROGELIO LEON JULIO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

En el presente trabajo se indican los aspectos generales del ácido acético, así como sus propiedades, usos, manejo y especificaciones.

Se estudió su mercado, antecedentes, oferta y demanda, distribución de consumo y la proyección del mismo.

Se detallan los procesos más importantes para su obtención, se discuten las características de los mismos así como del producto y tóxicos relacionados.

Se presenta una discusión de los hechos considerados como relevantes, las conclusiones obtenidas y la bibliografía consultada para la consecución de los objetivos planteados.

INTRODUCCION

Conocido desde la más remota antigüedad, la composición y síntesis del ácido acético (CH_3COOH , MeCOOH , AcOH) se logró hasta el siglo XIX. Tanto su difusión e impacto comercial como su producción sintética se observan en el presente siglo.

A la fecha la importancia del AcOH como petroquímico secundario en la industria química orgánica, tanto nacional como extranjera, es reconocida internacionalmente comparándose con la del ác. sulfúrico para la inorgánica.

En México su producción actual es del orden de 180,000 TPA, con un valor estimado de 323,000 millones de pesos (costo unitario: 780 U.S. Dll/Ton; 1 U.S. Dll = \$ 2300.00).

Su versatilidad en usos e importancia económica lo hacen objeto de estudios constantes de investigación de toda índole, a nivel mundial.

Los objetivos principales de este trabajo son:

Definir el perfil bibliográfico de la información existente.

Recopilar sus propiedades físicas y químicas.

Conocer sus usos y derivados así como los procesos para su obtención por diferentes rutas sintéticas para fines de evaluación comparativa de los mismos.

Visualizar los parámetros básicos derivables de un estudio de mercado preliminar.

1. GENERALIDADES.

1.1 Bosquejo histórico (1,2).

El ácido acético se conoce desde tiempos muy remotos; es un constituyente del vinagre en el cual se halla diluido (2-10% o más).

Theophrastos (372-287 A.C.) describe el uso del vinagre sobre plomo blanco y la manufactura del verde-gris; sus trabajos fueron incluidos en la Enciclopedia Romana, por Pliny y Vitruvius (ca. 25 A.C.). El termino "ácido acético" lo introdujo Libavius (1540-1600 A.C.) y las propiedades del ácido acético glacial común fueron reconocidas, éste se preparaba por medio de repetidas destilaciones del vinagre o acetatos de metales pesados.

Lavoisier creyó distinguir entre el ácido obtenido por destilación seca de acetatos pesados y el hipotético "acetous acid" (ácido de vinagre), afirmando que éste podía ser oxidado para dar el ácido acético. El fué el primero en observar que este ácido se producía también por la oxidación del alcohol. Adet y col. demostraron la identidad entre ambos.

Su verdadera composición fué fijada por Berzelius en 1814 y Döbereiner demostró en 1822 que se formaba junto con agua en la oxidación del alcohol sin formación de ácido carbónico como se había supuesto antes.

En 1847 Kolbe sintetizó por primera vez el ácido acético a partir de sus elementos y se determinaron sus propiedades con mayor precisión, por ejemplo: el peso específico de los cristales a 15°C / 4°C es 1.0607 (β). Funde en un líquido incoloro de densidad 1.0543 a 16°C / 4°C (4) y 1.0495 a 20°C / 4°C (Brühl) que hierve a 113.5°C a 1 atm. (Berkin).

1.2 Propiedades físicas (1,5,6,7, 12).

Nombres: ácido acético, ácido etanóico, ácido de vinagre, ácido metanocarboxílico.

Fórmulas; condensada: $C_2H_4O_2$
 semidesarrollada: $AcOH$
 desarrollada: CH_3CO_2H , CH_3COOH
 Peso molecular: 60.053 g/mol
 Composición elemental: C 40.00%, H 6.7%, O 53.29%
 Apariencia: líquido transparente corrosivo
 Color: blanco cristalino
 Olor: agrio picante
 Sabor: fuerte, ácido, vesicante
 Densidad; $d_4^{t^{\circ}C}$: $d_4^{16.6}(s)$ 1.266
 $d_4^{20}(l)$ 1.04928
 Gravedad específica 20/20°C : 1.051
 Punto de fusión: 16.635 ± 0.002°C
 Punto de ebullición normal: 117.87°C
 Presión de vapor ($t^{\circ}C$, $p = mPa$): $\log p = 7.55716 - 1642.54/(233.386 + t)$
 Conductividad térmica 20°C: 0.158 W/m.K
 Entalpía de fusión: 207.1 J/g (46.6 cal/g)
 Entalpía de vaporización en el p. eb.: 394.5 J/g (94.3 cal/g)
 Índice de refracción, n_D^{25} : 1.36965
 Viscosidad del líquido 20°C: 11.93 mPa.S (1.22 cps)
 25°C: 10.97 mPa.S
 40°C: 8.18 mPa.S
 Presión crítica: 57,856 KPa (57.1 atm)
 Temperatura crítica: 321.6°C
 Volumen crítico: 2.85 cc/g
 Densidad crítica: 0.351 g/cm³
 Susceptibilidad magnética: 32.05 x 10⁻⁶ cm³/mol (sólido)
 31.80 x 10⁻⁶ cm³/mol (líquido)
 Constante dieléctrica: 2.665 (sólido a -10.0°C)
 6.170 (líquido a 20°C)
 Conductividad específica (25°C): 6 x 10⁻⁵ cm²/Ohm
 Tensión superficial (20.1°C, aire): 27.57 mN/m (=dina/cm)
 (75°C, aire): 22.2 dina/cm
 Constante de ionización K_a , 25°C: 1.753 x 10⁻⁵
 Calor de dilución en agua: 6.3 cal/g (a 13°C)

Calor específico, sólido, 100°K: 0.837 J/g
 líquido, 25°C: 0.487 cal/g °C
 vapor, 124°C : 5.029 Jg/°K
 ΔH_f° (25°C, cal/g): -1927.1 (-116.2 Kcal/mol)
 ΔG_f° (25°C, cal/g): -1549.9
 pKa (-log Ka): 4.75
 LD₅₀(ratón): 5000 mg/kg

El AcOH puro es miscible en agua, etanol, éter dietílico, glicerina y tetracloruro de carbono. Es soluble en cloroformo y acetato de etilo. Es prácticamente insoluble en disulfuro de carbono. Disuelve algunas resinas, gelatina, albúmina, esencias, alcanfor, algodón, polvora, xilocaina y algunos óxidos metálicos tales como los de plomo y cobre formando los acetatos básicos correspondientes. El fósforo y el azufre son poco solubles en el ácido caliente. Las propiedades del $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ como disolvente se discuten amoliamente en un trabajo de Gmelin (8).

El ácido cristalizabale no actúa sobre el tornasol, diluyéndolo con agua su acción y vire son inmediatos, se produce calor y aumenta la densidad hasta que contiene 20% de agua, desde esta concentración hasta 23% de agua la densidad permanece constante. Tanto la dilución como la concentración a partir de este intervalo producen un ácido de menor densidad, tabla 1.1 (2).

Un ácido que contenga 43% del anhídrido tiene la misma densidad que el ácido cristalizabale, esto junto con la pequeña diferencia entre las densidades del CH_3COOH y el agua, hace imposible determinar con precisión el porcentaje de ácido por medio de aereómetros. La adición de pequeñas cantidades de agua disminuye el punto de fusión del ác. acético cristalizabale como se ve en la tabla 1.2 (9), aumentando su conductividad específica, tabla 1.3 .

La figura 1.1 exhibe algunas de las propiedades del ácido acético y mezclas ác. acético-agua, en función de la temperatura y composición respectivamente. La tabla 1.4 presenta información sobre azeótropos que forma el ácido. Los azeótropos heterogéneos son de uso potencial en la extracción o concentración azeotrópica del ácido acético diluido por la distribución ácido-agua entre el vapor

Tabla 1.1 Densidades del ácido acético acuoso (Oudemans).

%	Densidad		%	Densidad		%	Densidad	
	15°C	20°C		15°C	20°C		15°C	20°C
1	0.9992	0.9983	24	1.0337	1.0312	47	1.0589	1.0551
2	1.0022	1.0012	25	1.0350	1.0324	48	1.0598	1.0559
3	1.0037	1.0026	26	1.0363	1.0336	49	1.0607	1.0567
4	1.0052	1.0041	27	1.0375	1.0348	50	1.0615	1.0575
5	1.0067	1.0055	28	1.0388	1.0360	51	1.0623	1.0583
6	1.0083	1.0069	29	1.0400	1.0372	52	1.0631	1.0590
7	1.0098	1.0084	30	1.0412	1.0383	53	1.0638	1.0597
8	1.0113	1.0098	31	1.0424	1.0394	54	1.0646	1.0604
9	1.0127	1.0112	32	1.0436	1.0405	55	1.0653	1.0611
10	1.0142	1.0126	33	1.0447	1.0416	56	1.0660	1.0618
11	1.0157	1.0140	34	1.0459	1.0426	57	1.0666	1.0624
12	1.0171	1.0154	35	1.0470	1.0437	58	1.0673	1.0637
13	1.0185	1.0168	36	1.0481	1.0448	59	1.0679	1.0636
14	1.0200	1.0181	37	1.0492	1.0458	60	1.0685	1.0642
15	1.0214	1.0195	38	1.0502	1.0468	61	1.0691	1.0648
16	1.0228	1.0208	39	1.0513	1.0478	62	1.0697	1.0653
17	1.0242	1.0222	40	1.0523	1.0488	63	1.0702	1.0658
18	1.0256	1.0235	41	1.0533	1.0498	64	1.0707	1.0663
19	1.0270	1.0248	42	1.0543	1.0507	65	1.0712	1.0667
20	1.0284	1.0261	43	1.0552	1.0516	66	1.0717	1.0671
21	1.0298	1.0274	44	1.0562	1.0525	67	1.0721	1.0675
22	1.0311	1.0287	45	1.0571	1.0534	68	1.0725	1.0670
23	1.0324	1.0299	46	1.0580	1.0543	69	1.0729	1.0683

CONTINUA.

%	Density		%	Density		%	Density	
	15°C	20°C		15°C	20°C		15°C	20°C
70	1.0733	1.0686	93	1.0686	1.0633			
71	1.0737	1.0689	94	1.0674	1.0689			
72	1.0740	1.0691	95	1.0660	1.0606			
73	1.0742	1.0693	96	1.0644	1.0589			
74	1.0744	1.0695	97	1.0625	1.0570			
75	1.0746	1.0697	98	1.0604	1.0549			
76	1.0747	1.0699	99	1.0580	1.0525			
77	1.0748	1.0700	100	1.0553	1.0497			
78	1.0748	1.0700						
79	1.0748	1.0700						
80	1.0748	1.0699						
81	1.0747	1.0698						
82	1.0746	1.0696						
83	1.0744	1.0691						
84	1.0742	1.0691						
85	1.0739	1.0688						
86	1.0736	1.0681						
87	1.0731	1.0679						
88	1.0726	1.0674						
89	1.0720	1.0668						
90	1.0713	1.0660						
91	1.0705	1.0652						
92	1.0696	1.0643						

Tabla 1.2 Punto de congelamiento de soluciones AcOH/H₂O

<u>Punto de solidificación</u>	<u>Agua para 100 partes de ácido acético real</u>	<u>Punto de solidificación</u>	<u>Agua para 100 partes de ácido acético real</u>
<u>°C</u>		<u>°C</u>	
16.675	0.00	-3.94	16.38
16.50	0.05	-8.80	21.53
16.06	0.29	-12.80	24.56
14.54	1.15	-18.10	29.97
11.81	2.94	-17.90	30.87
7.21	6.53	-23.87	36.57
2.95	10.33	-24.90	37.52
2.46	10.74	-25.20	39.30
-2.90	15.80	-26.75	40

Tabla 1.3 Conductividad específica (cm²/Ohm) a 25°C con trazas de agua.

<u>Concentración de ácido acético % en peso</u>	<u>k x 10⁷</u>
100.00	0.060
99.9515	0.065
99.746	0.103
99.320	0.261
98.84	0.531
97.66	2.19
96.69	5.45
94.82	20.1
92.50	59.9
90.75	111.0
82.30	688.0

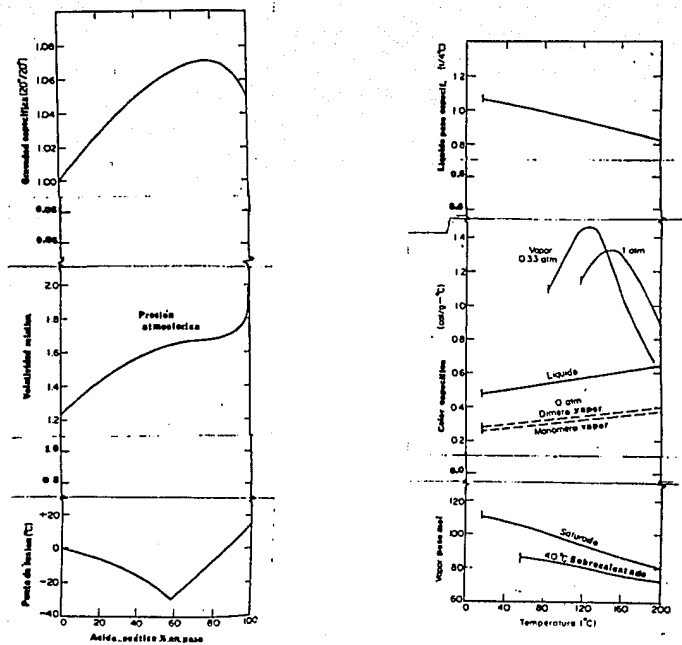


Figura 1.1. Propiedades de soluciones.

Tabla 1.4 Algunos azeótropos del ácido acético.

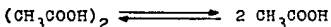
Componente B	Componente C	% en peso			Presión (atm)	B _p (°C)
		AcOH	B	C		
Benceno	ninguno	1.9	98.1	-	1	30.05
Tolueno	ninguno	34.4	65.6	-	1	104.0
m-Xileno	ninguno	72.5	27.5	-	1	115.35
Clorobenceno	ninguno	58.4	41.6	-	1	114.65
Nitrometano	ninguno	4.0	96.0	-	1	101.2
Tetracloroetileno	ninguno	38.5	61.5	-	1	107.35
Acetato de metil	ninguno	ninguno	-	-	1	-
Acetato de etil	ninguno	ninguno	-	-	1	-
Acido proiónico	ninguno	(ideal)	-	-	1	-
Butanol	ninguno	43.0	57.0	-	1	120.3
Acetato de butilo	ninguno	ninguno	-	-	-	-
Eter isopropílico	ninguno	ninguno	-	-	-	-
Agua	ác. formico	30.0	23.4	45.7	0.26	69.8
Agua	metil acétato	ninguno	-	-	-	-
Agua	ác. proionico	ninguno	-	-	-	-

Tabla 1.5 Propiedades del AcOH vapor (11).

Propiedad (unidades)	M MONOMERO	M DIMERO	MEZCLA
Peso molecular	60.053	120.106	-
Peso específico (aire = 1)	2.07	4.14	3.8(sat.)
Viscosidad (cps), 20°C:	-	-	0.008
170°C:	-	-	0.011
Calor específico a 25°C (cal/g.°C)	0.265	0.291	0.53
ΔH_p° (25°C, cal/g)	-1730.7	-1859.0	-1845.8
ΔG_p° (25°C, cal/g)	-1499.1	-1534.6	-
ΔH transición M ₁ M ₂ (cal/g) = -135.31 - 0.0268 K _{dim} .			
Constante de equilibrio: $\log K_{dim} = (3166/T) - 10.4205$			
T = °C + 273.2			
$\log(P_{M2, atm}) / (P_{M1, atm})^2 = -7.56145 + 3020.93 / (°C + 257.85)$			

y dos fases líquidas (1).

Por su fórmula ($C_2H_4O_2$) el peso molecular aparente del ácido acético es 60.06 pero éste varía con la temperatura y asociaciones con sustancias presentes. A presiones abajo de la saturación, en el intervalo de temperatura de 25-120°C, la fase vapor es una mezcla de dos gases en equilibrio:



El AcOH es monobásico, forma dímeros debido a puentes de hidrógeno y un equilibrio mixto, cuyas propiedades ya han sido determinadas tabla 1.5 (10,12,13).

La composición de la mezcla de equilibrio monómero-dímero es importante para definir sus propiedades requeridas en numerosas operaciones por ejemplo: el Cp del vapor usualmente se informa para el monómero, en la fig. 1.1 se incluyó también el Cp del dímero como f(t).

El diseño de procesos en ingeniería debe realizarse considerando los efectos de dimerización y puente de hidrógeno que forma el ácido acético con otros ácidos carboxílicos, sobre todo en el balance de energía-masa, transferencia de calor y operaciones de transporte de vapor.

La dimerización explica muchas de las aparentes anomalías en funciones termodinámicas, propiedades de transporte, etc. El peso molecular puede ser estimado convenientemente con la figura 1.2 (1).

Otros factores que afectan las propiedades físicas (como el punto de ebullición) se deben a la reacción que ocurre entre el anhídrido acético y agua:



Este equilibrio se establece en siete horas aproximadamente en

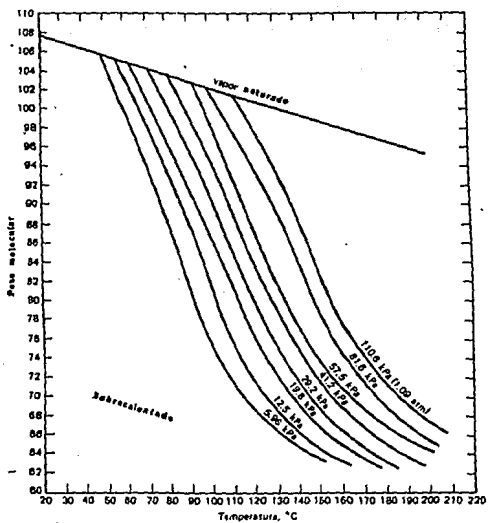


Fig. 1.2 Peso molecular de AcOH en fase gaseosa.

el punto de ebullición, la presencia de una pequeña cantidad de ácido mineral cataliza alcanzándose en 20 min. con una conversión de 4.2 mmol/l de anhídrido acético. La cantidad estable a 86°C es 1.2 mmol/l (14).

1.3 Propiedades químicas.

Todas las propiedades químicas descritas para los ácidos carboxílicos en general, se observan para el ácido acético: disociación, oxidación, reducción, electrólisis, sustitución del hidrógeno del OH por metales o radicales alquílicos para dar sales o ésteres; sustitución del OH con formación de amidas, cloruros de ácido y ésteres; deshidratación intermolecular, descarboxilación y sustitución de hidrógenos α al carbonilo (halogenación) (15,16), la importancia industrial de algunas de estas reacciones define su distribución de usos y derivados.

Oxidación.

El líquido no es inflamable, los vapores arden con llama azul formando agua y bióxido de carbono. Cuando pasa por un tubo calentado al rojo se descompone en una mínima parte produciendo carbono, acetona, benceno, etc. El AcOH se ennegrece cuando se calienta con ácido sulfúrico concentrado, desprendiendo anhídrido sulfuroso y CO_2 .

El ácido nítrico y el ácido crómico no actúan sobre él, por esta razón el ácido acético se usa como disolvente para sustratos oxidables por dichos reactivos.

Electrólisis.

La corriente eléctrica no lo altera, probablemente por ser mal conductor (tabla 1.3) adicionándole un poco de ácido sulfúrico la corriente lo descompone formando según Renard (17): CO_2/CO y oxígeno. Por electrólisis los acetatos alcalinos se descomponen en hidrógeno e hidróxido alcalino que aparecen en el cátodo y anhídrido carbónico en el ánodo (2).

Esterificación.

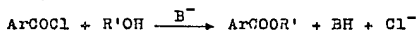
La reacción general entre alcoholes ($R'OH$), fenoles ($Ar'OH$) u

olefinas (C_nH_{2n}) y ácidos ($Z = OH$) o sus derivados ($RCOZ$) para formar ésteres puede o no ser catalizada, la catálisis es general (ácida o básica, según el caso) e incluye gran cantidad de procedimientos y aplicaciones:

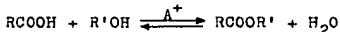


donde: $R=R'$ = alquil(1^o, 2^o, 3^o) o aril. $Z = OH, Cl, OCOR$
 $CAT = A^+, B^-$. $A^+ = H_2SO_4, H_3PO_4, HCl, ArSO_3H, F_3CCOOH, BF_3, ZnCl_2, AlCl_3, HClO_4, POCl_3$, resinas de intercambio iónico (ácido fuerte), malla molecular, algunas sales no ácidas, óxidos y metales, etc (18). $B^- = NaOH, RONA$, piridina, N,N-dimetil-anilina, magnesio, etc.

Un ejemplo representativo es la reacción de Schotten-Baumann (catálisis básica):



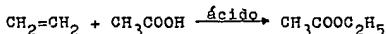
El método generalizado es la deshidratación directa del ácido y el alcohol (catálisis ácida) o reacción de Fischer y Speier, en la que el factor principal es desplazar el equilibrio hacia productos:



El agua se elimina de varias formas dependiendo del alcohol: destilación azeotrópica (hidrocarburos, ciclohexano, benceno, tolueno, etc.), mediante el reactivo de Karl-Fischer, automática y continuamente (conductividad específica), uso de agentes desecantes, partiendo de anhídrido en lugar del ácido, reacción "in situ" del agua producida, etc. Otras formas de desplazar el equilibrio son: destilación del éster, exceso de ácido o alcohol.

El acetato de etilo es una notable excepción, éste se obtiene mediante la reacción de Tishchenko a partir de acetaldehído (19), ya que la adición directa de ácido acético a etileno no se usa comercialmente para su manufactura (20):

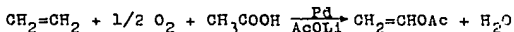




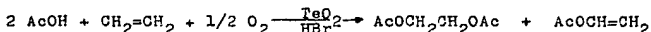
Algo de AcOEt se aísla como subproducto en la fabricación del ácido por oxidación de hidrocarburos en fase líquida.

El AcO_4Pr y AcO_4Bu se obtienen a partir de propileno e isobutileno respectivamente, la adición de agua inhibe la reacción. El butadieno y numerosos hidrocarburos insaturados reaccionan en forma similar.

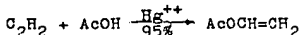
La obtención de ésteres insaturados se realiza en presencia de metales nobles. El etileno pasa sobre un catalizador de paladio/acetato de litio produciendo acetato de vinilo (1,20).



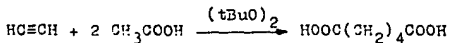
La oxidación catalítica de etileno con dióxido de telurio y ácido bromhídrico en acético da diacetato de etilenglicol el cual puede descomponerse termicamente a acetato de vinilo (21):



La esterificación de acetileno a acetato de vinilo no tiene limitaciones de equilibrio porque el AcOH no es oxidable, en el proceso basado en etileno los subproductos de oxidación derivan de este último (1), la reacción puede operarse convenientemente en fase vapor (22):

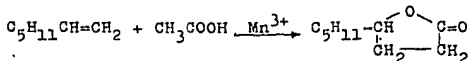


El ácido adípico puede prepararse con acetileno y ácido acético en presencia de peróxido de ter-butilo (23), por diferente mecanismo:



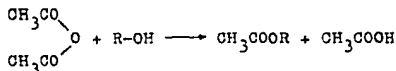
La unión de ácido acético a olefinas altas en presencia de sales

trivalentes de manganeso o una sal de manganeso con un oxidante, produce alquil-butirilactonas (24). De esta manera el 1-hepteno produce pentilbutirilactona:

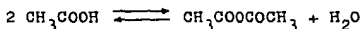


Deshidratación.

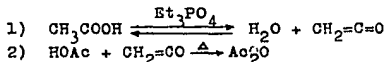
Es la segunda más importante reacción comercial del ácido acético, constituye un paso decisivo en la síntesis del acetato de celulosa y rayón. La esterificación con anhídrido acético en lugar de ácido acético, concede una alta conversión de alcoholes o grupos -OH como en la celulosa.



Las condiciones requeridas para desplazar el equilibrio de la reacción de deshidratación son más severas (700°C, 0.197 atm. absolutas):

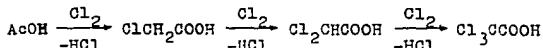


En la síntesis de anhídrido acético la secuencia detallada de la reacción comercial es: 1) formación de la cetena, 2) apagado con AcOH y calentamiento en fase líquida (25):



Halogenación.

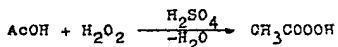
La cloración del ácido acético tiene lugar rápidamente con cloro gaseoso, usando como catalizador cloruro de acetilo o iodo en el punto de ebullición de la mezcla de reacción. El monocloro-acetato es el mayor intermediario industrial para la producción de herbicidas.



El ácido tricloro-acético es manufacturado por cloración exhaustiva... pasando por el mono y dicloro-acético. La bromación del ácido acético con bromo en disulfuro de carbono también es practicada comercialmente a un límite extensivo. La yodación no es directa, para fines específicos se realiza por otras rutas, tal como la adición de yodo-cloruro a cetonas seguida de hidrólisis del yodo-acetato.

Peroxidación.

El peróxido de hidrógeno se usa para preparar numerosos peróxidos orgánicos; con el ác. acético forma ácido peracético (o ácido peróxiacético):



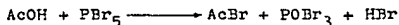
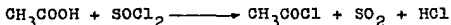
Además de las reacciones expuestas el formaldehído con el ácido acético sufre una reacción tipo aldólica en fase vapor, dando ácido acrílico (26), con rendimiento de 80-100%. El formaldehído y un gran exceso de ácido acético se llevan a un vaporizador y se introducen a un tubo de catálisis conteniendo cal soda (Ca(OH)_2 - NaOH) o KOH/SiO_2 (27).

Formación de sales.

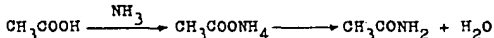
Muchos metales, sus óxidos o carbonatos, son disueltos en ácido acético y dan sales simples (28). Los acetatos de metales alcalinos son preparados normalmente a partir de los correspondientes hidróxidos o carbonatos, la reacción no es tan rápida como las que producen el HCl o H_2SO_4 , pero la velocidad es más alta que con otros ácidos orgánicos. Los acetatos de metales de transición pueden obtenerse de los correspondientes metales libres y el ácido acético, una pequeña cantidad de un agente oxidante facilita la disolución del metal. El nitrato de cobalto o peróxido de hidrógeno catalizan la disolución del cobalto metálico en ácido (29). Pasando una corriente eléctrica directamente por el ácido, se acelera la disolución del electrodo de plomo produciendo tetracetato de plomo (30). Los metales nobles también pueden disolverse por estos métodos.

Sustitución de OH (31).

La formación de haluros de acetilo se efectúa con cloruro de tionilo; tricloruro o tribromuro, pentacloruro o pentabromuro de fósforo dando origen al cloruro o bromuro de acetilo:



Tratando el AcOH bajo condiciones controladas produce acetamida:



1.4 Usos y derivados.

El ácido acético se puede comparar en proporción de uso en química orgánica al del ácido sulfúrico en la industria inorgánica.

El uso final del ácido acético es igual en Estados Unidos y México (diferente uso que en Japón). La tabla 1.6 muestra algunos contrastes de estos usos. Un mayor porcentaje es utilizado en la producción de acetato de vinilo en Estados Unidos respecto a Japón. En la industria japonesa de la fermentación se observa la situación opuesta. El ácido acético puede ser transformado microbiológicamente en numerosos aminoácidos (32), es también el sustrato de selección para la producción de muchos suplementos importantes de la dieta como: ácido cítrico, ácido glucárico y lisina. El ácido acético sintético no se puede usar para alimentos en los E.U. .

El AcOH es la materia prima para la producción de anhídrido acético, acetato de celulosa y el monómero de acetato de vinilo, como uso principal en los aspectos productivo y económico. Se usa también como disolvente para oxidaciones en fase líquida (p-xileno a ác. tereftálico, etc). El acetato de vinilo se usa ampliamente en la producción de polímeros, diversas emulsiones de poli-vinilacetatos y preparación de alcoholes polivinílicos. El copolímero con cloruro de vinilo tiene muchas aplicaciones industriales. El acetato de

vinilo se usa en la producción de fibras acrílicas, adhesivos, copolímeros con etileno, goma de mascar y productos adsorbentes. Se usa también para la manufactura de plásticos, formulación de lacas y propósitos militares (paracaídas, fabricación de globos).

El anh. acético es el derivado más importante del ác. acético, con él se fabrican muchos ésteres acéticos comunes. (tabla 1.7), los ésteres aceto-acéticos se emplean en la síntesis de colorantes y pesticidas, generalmente por autocondensación del acetato de etilo.

El ácido monocloro acético se utiliza en la manufactura de herbicidas (matamalezas: ácido 2,4-diclorofenoxi-acético y ácido 2,4,5-triclorofenoxi-acético) así como en la producción de carboximetil celulosa. El 2,4 -D y 2,4,5 -T son los herbicidas más comunes, se obtienen a partir de la cloración del fenol y la hidrólisis del 1,2,4,5-tetraclorobenceno con sosa, respectivamente. Ambos ácidos son usualmente utilizados como alquilésteres, lo cual da herbicidas más efectivos que cada ácido o varias de sus sales.

El acetato de sodio es la sal más común derivada del ácido acético. Además de otros, se usa en: la producción de fármacos, productos fotográficos, la industria alimentaria como aditivo de alimentos, coagulantes de látex natural, estampado y acidificación de telas. En la figura 1.3 se presenta en forma esquemática su distribución de usos en México (1,25, 33 a 35).

1.5 Grados comerciales.

La tabla 1.8 muestra las especificaciones de pureza, constantes físicas y sales contenidas en el ácido, así como un análisis típico del producto sintetizado comercialmente.

Las calidades o grados comerciales del ácido acético se especifican en función de su pureza y contenido de la siguiente manera (5,6):

Comercial: diluido al 5% p/v (N.F.); al 29,30,36% (U.S.P.); 56,60,70 y 90% p/p del ácido.

Tabla 1.6 Distribución de usos finales del ác. acético.

<u>Uso final</u>	<u>Japón, %</u>	<u>E.U.A., %</u>
Acetato de vinilo	24.3	40
Acetato de celulosa	11.6	23
Acido tereftálico	9.1	10
Anhídrido acético	3.4	no disponible
Esteres (acetatos)	3.7	12
Mordiente/auxiliares textiles	2.7	3
Acidos cloroacéticos	2.6	2.5
Exportación	1.8	no incluido
Alimentación	1.5	
Farmacéuticos	1.2	
Fermentación	18.7	
No clasificados	19.3	9.5

Tabla 1.7 Producción de ésteres acetatos

Ester	Capacidad de producción en E.U.A.	
	(millones de Kg)	
Acetato de metilo	5.0	removedor de pintura: 85%, disolvente de laca: 12%, materia prima: 3%.
Acetato de etilo	82.5	disolvente enlucido: 70%, disolvente plástico: 10%, Usos misceláneos: 17%, materia prima: 3%.
Acetato de isopropilo	24.0	disolvente enlucido: 70%, disolvente de tinta de im- presión: 20%, materia ori- ma: 10%.
Acetato de butilo	54.4	disolvente de laca: 60%, otros usos como disolvente: 35%, misceláneos: 5%.

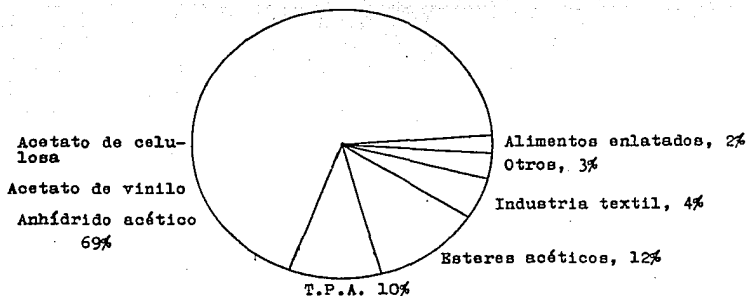


Fig. 1.3 Distribución de usos en México del ác. acético

Tabla 1.8 Especificaciones del ácido acético

<u>Propiedad</u>	<u>Especificación de ventas</u>	<u>Análisis típico</u>
Muestra	99.80 mín.	99.9
Color, APHA	15 máx.	1
Agua (%p)	0.2 máx.	0.07
Acetaldehído (%p)	0.2 máx.	0.01
Acetato de metilo (%)	-	0.001
Acido fórmico (%p)	0.15 máx.	0.01
Acido propiónico (%p)	-	0.01
Hierro (ppm)	1.0 máx.	0.3
Sulfuro (ppm)	-	<1
Cloruros (ppm)	1.0 máx	<0.2
Gravedad específica (20/20)	-	1.050
Punto de fusión (°C)	-	16.45
Punto de ebullición (°C)	-	117.6
Punto de sedimentación (°C)	-	118.5
Tiempo de permanganato (hr)	-	4
Sulfatos	-	<1

Grado técnico: 80% mínimo de contenido.
 Glacial; U.S.P.: contiene \geq 99.4% de $C_2H_4O_2$.
 Puro; Q.P.; C.P. : 99.5% p/p de ácido.
 Grado reactivo; R.A.: 99.5% p/p de $C_2H_4O_2$.

1.6 Toxicidad.

El ácido acético se considera tóxico, su ingestión causa severa corrosión de la boca y tracto gastro intestinal con vómitos, diarrea, colapso circulatorio, uremia y muerte. La exposición crónica puede causar erosión del esmalte dental y bronquitis.

Se deben evitar concentraciones \geq 10 ppm de ácido en el aire. A 200 ppm se percibe un hedor, el ácido irrita los ojos y el área se hace usualmente intolerable e inapropiada para la respiración. Dependiendo de las condiciones y posibles influencias debidas a la temperatura y humedad atmosféricas, con 400 a 600 ppm puede no ser inmediatamente objetable pero puede haber efectos posteriores peligrosos. La agencia de protección ambiental de E.U. (E.P.A.) no especifica los límites particulares para las emisiones de ácido acético pero hace clasificación con otros límites de sustancias orgánicas a 100 lb/día o 250 lb/día del ácido muy diluido.

El tratamiento por exposición al ACOH requiere primeramente lavado y dilución del ácido en las áreas afectadas con copiosas cantidades de agua. En el local debe haber duchas de protección, lavajos y fuentes de agua potable en laboratorio, planta y área de almacenaje. Se evitará provocar el vómito, en vez de esto tomar tanta agua como sea posible. El tratamiento secundario consiste en neutralizar el ácido antes de que sea absorbido esto se lleva a cabo con bases suaves, por ejemplo soluciones de bicarbonato de sodio muy diluidas cuando el contacto con el ácido concentrado es durante unos pocos segundos.

Si la exposición no es neutralizada y desorbida, las ampulas se declaran posteriormente. El lavado tiene especial relevancia para la irritación en casos sensibles. La atención médica es especialmente necesaria para evitar posibles pérdidas de la vista o muerte

en casos que involucren exposición prolongada, inhalación o ingestión (25).

1.7 Manejo.

El ác. acético es considerado como un material corrosivo en el título 49 del Código Federal de Regulaciones y controlado bajo las normas 173.244 y 173.245 del Departamento de Transportes de los E.U. El ácido puede ser transportado en botellas metálicas cerradas o empacado en recipientes plásticos cuando no exceda la cantidad de 0.45 Kg ya que se vuelve problemático su transporte. Hay muchos recipientes en los cuales se puede transportar el ácido, como: garrafrones y botellas de vidrio, tambores o toneles de madera comprimida, barriles de madera cubierta con asfalto o parafina, recipientes de barro en cajas, botellas de plástico, pero no en bolsas plásticas. Toneles de acero cubiertos con polietileno o toneles de polietileno sobrecubiertos de acero, aunque corrientemente los garrafrones, toneles o barriles de polietileno se usan sin sobrecubiertas.

El ácido acético glacial puede ser almacenado por largos periodos en estos recipientes sin contaminarse. Las botellas no retornables, garrafrones y toneles deben ser vaciados y enjuagados, antes de volverse a cargar. Ningun material para fabricar el ácido acético puede ser almacenado temporalmente.

En cantidades intermedias entre tambores y carros-tanque de ferrocarril el ác. acético se entrega en pipas, éstas son usualmente fabricadas de acero inoxidable, aunque algunas son de aleación de aluminio.

El envío a granel se efectúa en carros-tanque los cuales tienen una capacidad nominal de 38-75 m³. Su carga se realiza por succión o aplicación de una presión positiva de nitrógeno al ácido y sifonando éste en un tubo de educación. Algunas leyes locales exigen que los ácidos corrosivos, incluyendo el ácido acético, sean vaciados totalmente del carro-tanque sifonando y controlados en su lugar de origen, esto es preferible a vaciar remanentes al desagüe, que necesita ser calentado en tiempo de frío.

El ácido acético es también transportado en lanchón, en cantidades a granel de 1500-1750 Ton.; este ácido no absorbe la humedad del medio ambiente como lo hacen los anhídridos orgánicos. Para el envío de soluciones acuosas o grados con $\geq 30\%$ de ácido los recipientes se deben rotular con etiquetas blancas con leyenda de advertencia ICC y IATA (1,6,33).

El ácido acético glacial se dilata a medida que se acerca al punto de solidificación y puede hacer explotar al recipiente, a menos que se absorba la expansión y se almacene permanentemente a 16°C (60.8°F).

Algunos datos de seguridad para su manejo son:

Punto de ignición; (copa cerrada): 40°C

(copa abierta): 57°C

Calor de combustión: -209.4 Kcal/mol

Coefficiente de expansión cúbica (20°C): $1.07 \times 10^{-3} (\text{C})^{-1}$

Temperatura de ignición: 566°C

Punto de autoignición: 455°C

Densidad del vapor (aire = 1): 2.07

Límite de explosividad(% p/v en aire): 4

Límite bajo de flamabilidad: 40°C

Límite bajo de flamabilidad (100°C): 5.4 vol.%

Máxima concentración permisible (ppm. en volumen): 10

Existe riesgo de fuego si se pone en contacto con ácido crómico, peróxido de sodio o ácido nítrico (33).

2 ESTUDIO DE MERCADO.

En la formulación de un proyecto industrial, el estudio de mercado consiste básicamente en estimar la cantidad de producto que es posible vender, las especificaciones que éste debe exhibir y el precio que los consumidores estén dispuestos a pagar. En este renglón la demanda probable del producto es fundamental ya que ésta es la que fija la capacidad que va a tener la planta y también está asociada a la viabilidad del proyecto que se debe estudiar.

Con este estudio también se determina bajo que condiciones se podría efectuar la venta de los volúmenes previstos de producto, así como factores que podrían modificar la estructura comercial del producto en estudio, incluyendo la localización de los competidores, la distribución geográfica de los principales centros de consumo, etc. También se debe analizar exhaustivamente, la demanda actual de productos iguales o similares en el mercado nacional a fin de contar con elementos suficientes que permitan minimizar contingencias y asegurar lo mejor posible que los costos necesarios para la producción serán reembolsados en la venta del producto obtenido.

Los puntos principales que debe contener un estudio de mercado son:

- 1 La demanda del producto y/o servicios.
- 2 El abastecimiento que se haga de ellos.
- 3 La competencia dentro de la actividad misma, u otras posibles.

Los resultados del estudio de mercado permiten fijar con cierto grado de aproximación la capacidad máxima que puede tener la planta, las necesidades de futuras ampliaciones y constituyen un factor que frecuentemente influye de manera importante en la localización de las instalaciones industriales correspondientes.

Los resultados del estudio de mercado deben ser el producto de proyecciones realistas de datos confiables, de tal manera que hagan posible:

- 1 Que desde este punto de vista, los futuros inver-

sionistas esten dispuestos a apoyar el proyecto, con base en la existencia de un mercado que hará factible la venta de la producción planeada y obtener así un caudal de ingresos que les permita recuperar su inversión.

- 2 Que los técnicos puedan seleccionar el proceso, las condiciones de operación y establecer la capacidad de la planta.
- 3 Que los formuladores del proyecto cuenten con los datos necesarios para efectuar estimaciones económicas asociadas a su viabilidad, tales como el nivel de aprovechamiento de la planta, la capacidad a la que operará inicialmente, los ingresos previsible, las utilidades probables, etc.

En el estudio de mercado deben plantearse preguntas básicas como: precio del producto, cantidad a vender, especificaciones, etc. Se deberán referir a la demanda actual y a la futura en el período de vida útil del proyecto. La validez de las respuestas en términos cuantitativos dependerá de la calidad disponible y de su correcto análisis e interpretación.

Es conveniente hacer resaltar la importancia que tiene el estudio de mercado en el desarrollo de un proyecto. Una cuantificación errónea del volumen de ventas o del precio del producto conduciría a una estimación inadecuada de la capacidad de la planta y una proyección de los ingresos y egresos alejados de la realidad, lo que podría dar origen al fracaso económico de la empresa que se integre para llevar a cabo el proyecto (36,37).

2.1 Antecedentes económicos (38).

La industria química, componente importante y dinámico de la economía nacional, se encuentra en estrecha vinculación con su comportamiento y desarrollo. Por ello existe la necesidad de conocer las principales variables que afectan la situación económica general y algunos indicadores básicos, para ubicarla correctamente en el con-

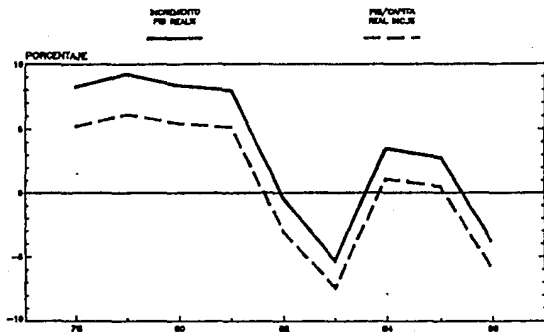
texto nacional así como con factores internos y externos que la afectan.

Las estadísticas e información presentadas en este inciso se refieren a la producción, inversión, inflación, comercio exterior y tipo de cambio. En la figura 2.1 se observa que la tasa media de crecimiento del producto interno bruto (PIB) en términos reales para el período 1976-1981 fué aproximadamente 6.7% superior al de la población (2.8% anual). En 1985 el PIB a precios constantes creció 2.8% y en 1986 disminuyó en 3.8% comparándolo con el anterior.

El gasto real destinado a la formación bruta del capital fijo, tabla 2.1, que en 1984 creció 5.5%, aumento a 6.4% en 1985 y en 1986 disminuyó en 11.7%. Mientras que la inversión nacional relativa a la inversión privada reflejó una disminución de 8.8% y la inversión pública disminuyó como resultado de los ajustes presupuestales. La construcción fué el menos dinámico de los componentes de la inversión, la importación de maquinaria y equipo fué el que más aumentó. La industria química con una inversión durante 1986 de 341,000 millones de pesos (fig. 2.2) y aumentos crecientes en el período considerado, hizo esperar una inversión proyectada 1.74 veces mayor para 1987. El tipo de cambio se muestra en la tabla 2.2 .

La industria química ha sido tradicionalmente considerada como el sector de mayor crecimiento dentro del ámbito general de la economía. A pesar de las condiciones que afectaron el comportamiento económico nacional en 1986 y 87, la industria química aún logró mantener sus características de crecimiento señaladas anteriormente. Así, la industria registró una tasa de crecimiento real a precios de 1980 del 1.2%, fig. 2.3 en el año de 1986.

Si bien esta tasa de crecimiento es inferior a las registradas en los años de 1979 a 1983, debe considerarse como un crecimiento importante al compararse con otros sectores industriales. En el renglón de las importaciones, éstas durante 1986, decrecieron en 9.7% con respecto a 1984, correspondiendo el mayor decremento a las importaciones de petroquímicos básicos (28%), tabla 2.3 .



AÑO	PIB a precios 1970 (millones de pesos)	PIB real Incremento o/o	PIB a precios corrientes (millones de pesos)	Incremento o/o	Población (Miles)	PIB/Cápita a precios 1970 \$/Hab.	PIB/Cápita real Incremento o/o	PIB/Cápita a precios corrientes \$/Hab.	Incremento o/o
1978	711,983	8.2	2,227,298	28.4	61,668	10,844	8.2	35,800	22.8
1979	777,163	9.2	2,047,526	31.2	67,518	11,810	8.1	45,822	22.6
1980	841,855	8.3	4,276,490	39.4	69,393	12,132	8.4	61,627	35.6
1981	908,765	7.9	5,874,386	37.4	71,249	12,755	8.1	82,449	33.8
1982	902,829	(0.5)	9,417,089	60.3	73,122	12,861	(3.1)	128,786	56.2
1983	886,174	(1.8)	17,141,894	82.0	74,980	11,419	(9.6)	228,614	77.6
1984	887,647	2.8	28,748,289	67.7	76,791	11,829	1.2	374,378	62.8
1985	912,324	2.8	48,419,841	68.0	78,524	11,819	0.5	578,419	54.6
1986 P	878,085	(2.8)	77,778,086	71.2	80,300	10,935	(5.9)	968,594	67.8

FUENTE: Banco de México, Informe Anual 1986

NOTA: (P) La información proporcionada en 1986, debe considerarse como preliminar.

Fig. 2.1 Análisis del producto interno bruto (PIB).

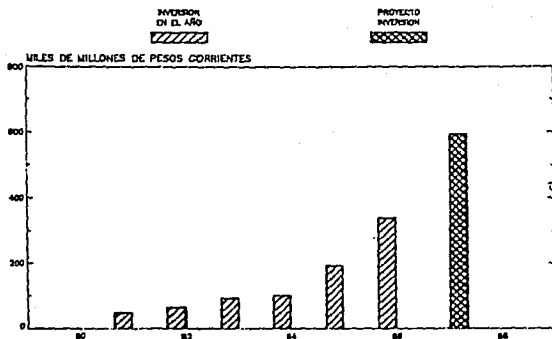
Tabla 2.1 Análisis de la inversión nacional (1983-1986).

	1983	1984	1985	1986 (P)
Inversión Total				
Millones de Pesos, a precios de comprador de 1970	137,240.7	144,816.0	154,024.5	138,028.1
Incremento o/o	(27.9)	6.5	6.4	(11.7)
Proporción respecto al PIB o/o	16.0	16.3	16.9	15.5
Inversión Pública				
Millones de Pesos, a precios de comprador de 1970	56,007.2	57,240.5	54,724.9	45,509.3
Incremento o/o	(32.5)	0.6	(4.4)	(16.8)
Proporción respecto al PIB o/o	6.6	6.5	6.0	6.2
Inversión Privada				
Millones de Pesos, a precios de comprador de 1970	80,333.5	87,574.5	99,299.6	90,518.8
Incremento o/o	(24.2)	9.0	13.4	(8.8)
Proporción respecto al PIB o/o	9.4	9.9	10.9	10.3

FUENTES: (1) Sistema de Cuentas Nacionales (Estimación Preliminar 1986) S.P.P.

(2) Banco de México, Informe Anual 1986

NOTA: (P) Cifras Preliminares



INVERSION DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA

CONCEPTO	1981	1982	1983	1984 (8)	1985 (6)	1986 (6)	1987 (8)	87/91(4)
inversión durante el año (1)	49,500	64,200	94,000	101,500	194,500	341,000		
Inversión Fija (Valor de Adquisición) (2)						1,260,000		
Inversión Fija (Valor de Re-posición)						6,000,000		
inversión Neta (3)						5,300,000		
Proyectos de Inversión							195,000	5,300,000 (1)

FUENTES: A.N.I.Q. Investigación Directa
PEMEX Memorias de Labores 1985

NOTAS:

- (1) Se refiere a Inversiones en activos fijos.
- (2) Incluye maquinaria, equipo, edificios y otros activos fijos al 31 de Dic. de 1985
- (3) Se refiere a activos fijos, menos depreciación acumulada, más inventarios, más cuentas por cobrar, menos cuentas por pagar.
- (4) Indica proyectos de inversión en activos fijos. Se incluyen proyectos de inversión en la Petroquímica Básica estimadas por ANIQ. El valor reportado se estimó a finales de 1985
- (5) Indica proyectos de inversión en activos fijos
- (6) Las cifras incluyen estimados para Petroquímica Básica realizados por ANIQ, ya que no se contó con la información de PEMEX.

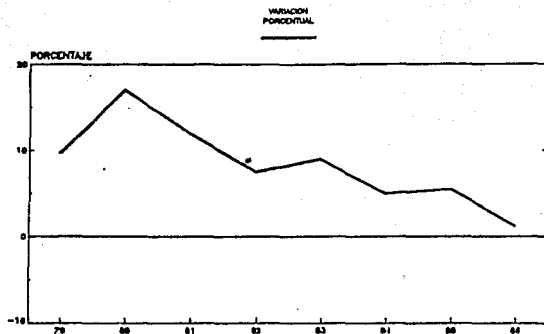
Fig. 2.2 Inversión de la industria química mexicana

Tabla 2.2 Tipo de cambio (1986).

M E S	PESOS POR DOLAR (PROMEDIO MENSUAL)	
	MERCADO	CONTROLADO
ENERO	445.73	388.18
FEBRERO	469.66	421.16
MARZO	475.56	459.34
ABRIL	502.23	489.65
MAYO	535.50	520.05
JUNIO	625.26	556.53
JULIO	634.28	602.82
AGOSTO	682.07	655.46
SEPTIEMBRE	744.05	724.38
OCTUBRE	787.50	788.78
NOVIEMBRE	850.25	838.30
DICIEMBRE	897.19	892.77

FUENTE:

Banco de México



	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
Producción	130,300	141,000	188,100	170,000	181,300	194,300	203,500	208,000
Variación año	9.7	17.0	13.0	7.5	9.0	5.0	5.6	1.3

FUENTE: A.N.I.Q. Cuestionarios Confidenciales y Sistema Índice de Precios

NOTA: (1) El valor de la producción se reporta a Precios constantes de 1980.

Fig. 2.3. Valor de la producción (pesos constantes 1980).

TABLA 2.3 BALANZA COMERCIAL SECTOR QUIMICO

MILLONES DE DOLARES

CONCEPTO	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
IMPORTACION TOTAL	1,619.1	2,204.0	2,255.1	1,348.6	1,181.1	1,454.4	1,783.1	1,610.8
o/o Variación	25.8	36.1	2.3	(40.2)	(12.4)	23.1	22.6	(9.7)
Importación Petroquímicos Básicos	331.7	522.8	526.0	414.9	336.6	329.4	681.1	490.2
o/o Variación	102.8	57.6	0.6	(21.1)	(18.9)	57.3	28.7	(28.0)
Importación otros Productos Químicos	1,287.4	1,681.1	1,729.1	933.7	844.5	925.0	1,102.0	1,120.6
o/o Variación	14.3	30.6	2.9	(46.0)	(9.6)	9.5	19.1	1.7
EXPORTACION TOTAL	473.2	516.3	612.7	579.4	801.3	950.4	836.4	1,042.7
o/o Variación	12.6	9.2	18.5	(5.4)	38.3	18.6	(12.0)	24.7
Exportación Petroquímicos Básicos	107.7	125.3	154.3	97.8	124.0	128.5	76.2	17.7
o/o Variación	59.8	16.3	23.1	(36.6)	26.8	3.6	(40.7)	(76.8)
Exportación otros Productos Químicos	365.5	391.0	458.4	481.6	677.3	821.9	760.2	1,025.0
o/o Variación	3.8	7.0	17.2	5.1	40.6	21.3	12.2	34.8
BALANZA TOTAL	(1,145.9)	(1,687.7)	(1,642.4)	(769.2)	(379.8)	(504.0)	(946.7)	(568.1)
o/o Variación	31.8	47.3	(2.7)	(53.2)	(50.6)	32.7	87.8	(40.0)
Relación I/E	3.4	4.3	3.7	2.3	1.5	1.5	2.1	1.5
Balanza Petroquímicos Básicos	(224.1)	(397.5)	(371.7)	(317.1)	(212.6)	(200.9)	(604.9)	(472.5)
o/o Variación	133.1	77.5	(6.5)	(14.7)	(33.0)	(5.5)	50.9	(21.9)
Relación I/E	3.1	4.2	3.4	4.2	2.7	4.1	8.9	27.7
Balanza otros Productos Químicos	(921.8)	(1,290.1)	(1,270.7)	(452.1)	(167.2)	(103.1)	(341.8)	(96.6)
o/o Variación	19.2	40.0	(1.5)	(64.4)	(63.0)	(38.3)	231.5	(72.0)
Relación I/E	3.5	4.3	3.8	1.9	1.2	1.1	1.4	1.1
PARIDAD PROMEDIO	22.80	22.95	24.31	57.44	120.17	167.77	256.96	611.29

FUENTE: A.N.I.Q. Con datos de SECOFIN, BANCO DE MEXICO E INEGI

NOTAS: (1) Se corrigieron las cifras de exportación y Balanza de 1980 a 1985

(2) Considera los petroquímicos reportados en las Memorias de Petros y los que por Ley Petroquímica corresponde el manejo a dicha empresa

TABLA 2.3 BALANZA COMERCIAL SECTOR QUIMICO
MILLONES DE DOLARES

CONCEPTO	AÑO	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
IMPORTACION TOTAL		1,619.1	2,204.0	2,255.1	1,348.6	1,181.1	1,454.4	1,783.1	1,610.8
o/a Variación		25.6	36.1	2.3	(40.2)	(12.4)	23.1	22.6	(9.7)
Importación Petroquímicos Básicos		331.7	522.8	526.0	414.9	336.6	329.4	681.1	490.2
o/a Variación		102.8	57.6	0.6	(21.1)	(18.9)	57.3	28.7	(28.0)
Importación otros Productos Químicos		1,287.4	1,681.1	1,729.1	933.7	844.5	925.0	1,102.0	1,120.6
o/a Variación		14.3	30.6	2.9	(46.0)	(9.6)	9.5	19.1	1.7
EXPORTACION TOTAL		473.2	516.3	612.7	579.4	801.3	950.4	836.4	1,042.7
o/a Variación		12.6	9.2	18.5	(5.4)	38.3	18.6	(12.0)	24.7
Exportación Petroquímicos Básicos		107.7	125.3	154.3	97.8	124.0	128.5	76.2	17.7
o/a Variación		59.6	16.3	23.1	(36.6)	26.8	3.6	(40.7)	(76.8)
Exportación otros Productos Químicos		365.5	391.0	458.4	481.6	677.3	821.9	760.2	1,025.0
o/a Variación		3.8	7.0	17.2	5.1	40.6	21.3	12.2	34.8
BALANZA TOTAL		(1,145.9)	(1,687.7)	(1,642.4)	(769.2)	(379.8)	(504.0)	(946.7)	(568.1)
o/a Variación		31.8	47.3	(2.7)	(53.2)	(50.6)	32.7	87.8	(40.0)
Relación I/E		3.4	4.3	3.7	2.3	1.5	1.5	2.1	1.5
Balanza Petroquímicos Básicos		(224.1)	(397.5)	(371.7)	(317.1)	(212.6)	(200.9)	(604.9)	(472.5)
o/a Variación		133.1	77.5	(6.5)	(14.7)	(33.0)	(5.5)	50.9	(21.9)
Relación I/E		3.1	4.2	3.4	4.2	2.7	4.1	8.9	27.7
Balanza otros Productos Químicos		(921.8)	(1,290.1)	(1,270.7)	(452.1)	(167.2)	(103.1)	(341.8)	(95.6)
o/a Variación		19.2	40.0	(1.5)	(64.4)	(63.0)	(38.3)	231.5	(72.0)
Relación I/E		3.5	4.3	3.8	1.9	1.2	1.1	1.4	1.1
PARIDAD PROMEDIO		22.80	22.95	24.31	57.44	120.17	167.77	256.96	611.29

FUENTE: A.N.I.C. Con datos de SECOFIN, BANCO DE MEXICO E INEGI

- NOTAS:
- (1) Se corrigieron las cifras de exportación y Balanza de 1980 a 1985
 - (2) Considera los petroquímicos reportados en las Memorias de Pemex y las que por Ley Petroquímica corresponde al manejo a dicha empresa

Las exportaciones del sector aumentaron 24.7% con respecto al año anterior, sobre todo por el aumento presentado en las exportaciones de otros productos químicos (34.8%), tabla 2.4. Los precios de los productos químicos aumentaron de diciembre de 1984 a diciembre de 1985 en 52.9%, fig. 2.4 .

Por otra parte el consumo aparente de los productos químicos aumentó a 110.9% y la autosuficiencia fue de 94.6%, lo cual indica que esta rama industrial no abastece en su totalidad al mercado interno. Esto se aprecia comparando las importaciones (984,665) con las exportaciones (637,392), tabla 2.5 .

Los insumos de esta industria se aprecian en la tabla 2.6, en la cual las materias primas ocupan el primer lugar, seguida de los sueldos y energéticos. En el renglón de aspectos humanos (tabla 2.7) se observa un ligero aumento en la contratación de profesionales de la industria química y más fuerte en la de obreros y empleados. Otra curiosidad que se observa en la tabla 2.8 de localización de plantas es que aunque el gobierno en los últimos años ha instado a la desconcentración de plantas del Valle de México, éste sigue siendo el que mayor número de industrias cuenta.

2.2 Sistema índice de precios (38).

El informe del índice de precios empezó a publicarse mensualmente a partir de agosto de 1985. Para su publicación se recoopilaron los precios de varios productos químicos a partir de 1973, obteniéndose los índices de crecimiento tomando este año como base, fig. 2.5, en la cual se aprecia que el año en el cual hubo más variación fue el de 1983 y le sigue el de 1986.

Actualmente el índice maneja los precios al cierre de cada mes, fig. 2.6, en los cuales están clasificados 74 productos en 6 grandes grupos:

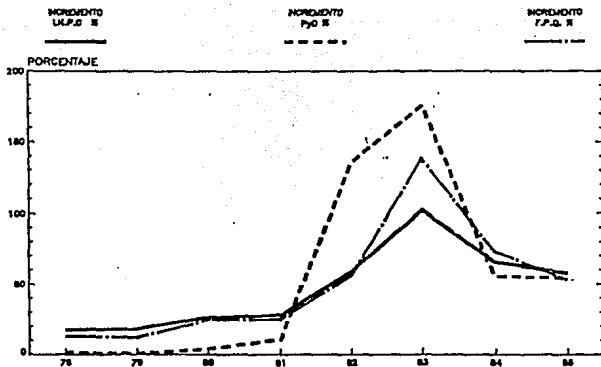
- INORGANICOS BASICOS
- PETROQUIMICOS BASICOS
- PETROQUIMICOS INTERMEDIOS
- RESINAS SINTETICAS
- FIBRAS ARTIFICIALES Y SINTETICAS

Tabla 2.4 Exportaciones comparativas (millones de dolares).

	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
Exportaciones Totales (FOB)	8,788.2	15,307.5	19,419.8	21,229.7	22,312.0	24,106.0	21,863.8	18,031.0
Incremento o/o	45.1	74.0	26.9	9.3	5.1	8.4	(10.5)	(26.0)
Exportaciones Petroleras	3,764.6	9,429.6	13,305.3	15,622.7	16,017.2	16,601.3	14,766.8	6,307.2
Incremento o/o	112.2	150.5	41.1	17.4	2.5	3.6	(11.1)	(57.3)
o/o de participación del petróleo en el total de exportaciones	42.8	61.6	68.5	73.6	71.8	68.6	68.2	39.3
Exportaciones Totales excluyendo Petróleo	5,033.6	5,877.9	6,114.3	5,607.0	6,294.8	7,504.7	6,897.0	9,723.8
Incremento o/o	17.3	16.8	4.0	8.3	12.3	20.6	(9.2)	41.0
Exportaciones del Sector Químico (1)	473.0	518.3	612.7	579.4	801.3	950.4	836.4	1,042.7
Incremento o/o	12.5	9.2	18.8	(5.4)	38.3	18.8	(12.0)	24.7
o/o de participación de las exportaciones del Sector Químico en el Total, excluyendo Petróleo	9.4	9.0	10.0	10.3	12.7	12.5	11.8	10.7

FUENTE: Banco de México
Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Comercio Exterior de México

NOTAS: (P) Se refiere a cifras preliminares
(1) Se corrigieron las cifras correspondientes a Exportaciones del Sector Químico de 1980 a 1986, en base a datos reportados por el INEGI.



Índice Nacional de Precios al Consumidor (I.N.P.C.)		Incremento o/o	Petróleo y Derivados (PyD)		Incremento o/o	Fabricación de Productos Químicos (F.P.Q.)		Incremento o/o
INDICE		o/o	INDICE		o/o	INDICE		o/o
1976	66.0	15.8	76.7		6.6	68.7		14.7
1977	85.1	28.9	98.7		28.7	88.6		28.0
1978	100.0	17.5	100.0		1.3	100.0		13.9
1979	118.2	18.2	101.0		1.0	111.9		11.9
1980	149.3	26.3	103.0		4.0	139.1		24.3
1981	191.1	28.0	116.7		11.1	173.5		24.7
1982	303.6	58.9	274.9		135.6	270.4		55.9
1983	612.9	101.9	757.5		175.6	643.1		137.8
1984	1,014.1	65.5	1,175.3		55.1	1,109.4		72.5
1985	1,599.7	57.7	1,812.5		54.7	1,096.5		52.9

FUENTE: Banco de México

NOTA: Son Promedios Anuales

Fig. 2.4 Índice de precios comparativos.

Tabla 2.5 Consumo aparente de productos químicos (millones de pesos corrientes).

	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
Producción (1)	102,000	141,000	208,400	431,400	1,073,000	1,680,100	2,800,000	6,070,000
Importación	36,916	50,582	54,821	75,463	141,933	244,005	458,185	984,665
Exportación	10,790	11,849	14,895	33,381	96,293	159,449	214,921	637,392
Consumo Aparente	128,126	179,733	248,326	473,582	1,117,641	1,765,056	3,043,264	6,417,273
Δ Consumo Aparente o/o	34.6	40.3	38.3	93.1	133.0	57.9	72.4	110.9
Autosuficiencia o/o (2)	80.0	78.4	82.9	90.8	95.9	93.2	92.0	94.6
Consumo / Cápita (3)	1,966	2,590	3,485	6,559	14,906	22,983	38,756	79,916
Δ CA/Cápita o/o	70.0	31.7	34.5	98.3	127.3	54.3	68.6	106.3
Participación de la Industria Química al PIB o/o (4)	3.3	3.3	3.6	4.4	6.3	8.9	6.2	7.8

FUENTES: A.N.I.Q. Cuestionarios Confidenciales y Sistema Índice de Precios

- NOTAS: (1) El valor de la Producción está considerado a Precios de venta LAS Planta Productora; Incluye el área Petroquímica de Pemex estimada por ANIQ.
 (2) Se refiere al cociente de la producción y el consumo aparente
 (3) Cifras en Pesos / Habitante.
 (4) Cálculo refiriendo la producción de la Industria al PIB a Precios corrientes.
 (5) Se corrigieron las cifras de 1980 a 1985

Tabla 2.6 Valor de los insumos de la industria química.
(Millones de pesos corrientes).

CONCEPTO	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
Materias Primas y Auxiliares	39,908	55,166	81,528	190,705	418,080	663,000	936,000	2,267,300
Burdos y Salarios	14,484	20,021	32,804	71,066	117,920	187,000	264,000	667,700
Energéticos	3,857	3,949	5,835	17,851	53,800	85,000	120,000	303,500
Regalías y Asistencia Técnica	1,733	2,396	3,541	7,403	21,440	34,000	48,000	121,400
Otros	12,585	18,751	27,713	57,908	32,160	51,000	72,000	182,100
Insumos Totales	72,567	100,283	151,431	310,933	643,200	1,020,000	1,440,000	3,642,000
Valor de la Producción	102,000	141,000	208,400	438,400	1,073,000	1,680,500	2,800,000	6,070,000

FUENTE: A.N.I.Q. Cuestionarios Confidenciales
PEMEX Memorias de Labores

NOTA: (1) Las cifras de Petroquímica Básica de Pemex fueron estimadas por ANIQ.

Tabla 2.7 Aspectos humanos.

	1985	1986	c/o 86 / 85
OBBEROS	81,500	83,200	2.1
EMPLEADOS	45,500	46,500	2.2
PROFESIONALES DE LA QUIMICA	6,500	7,000	7.7
O T R O S INGENIEROS	3,700	4,000	8.1
O T R O S PROFESIONALES	4,500	4,700	4.4
TECNICOS MEDIOS	5,800	5,900	5.3
FUERZA DE TRABAJO T O T A L	127,000	129,700	2.1

FUENTE: A.N.I.Q. Investigación Directa

NOTAS: (1) Las cifras de este cuadro no incluyen el personal que labora en las industrias del Petróleo (sí considera el Área Petroquímica de PEMEX), cerámica, plástico, detergentes, hule, alimentaria, firmas de Ingeniería, centro de investigación y otras industrias no consideradas estrictamente químicas.

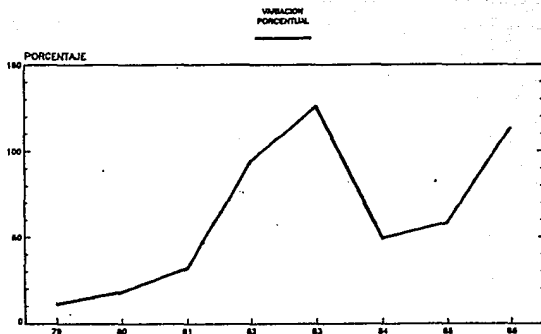
(2) Los datos de Petroquímica Básica fueron estimados en ANIQ.

Tabla 2.8 La industria química.

LOCALIZACION DE PLANTAS

	Ns. PLANTAS	o/o
EDO. DE MEXICO	110	24.9
VERACRUZ	78	17.2
DISTRITO FEDERAL	75	17.0
NUEVO LEON	31	7.0
TAMAULIPAS	23	5.2
GUANAJUATO	23	5.2
JALISCO	21	4.7
PUEBLA	19	4.3
DURANGO, CHIHUAHUA, COAHUILA Y BAJA CALIFORNIA	17	3.9
MORELOS	12	2.7
QUERETARO, S.L.P. y MICHOACAN	11	2.5
CHIAPAS, OAXACA Y TABASCO	9	2.0
HIDALGO	8	1.8
TLAXCALA	7	1.6
T O T A L	442	100

Notas: (1) Incluye las plantas Petroquímicas de PEMEX



FUENTE: SISTEMA INDICE DE PRECIOS ANIQ

ARO	INDICE DE PRECIOS INDUSTRIA QUIMICA (1)	VARIACION a/o
1979	111.2	11.2
1980	131.4	18.2
1981	173.2	31.8
1982	336.5	94.3
1983	760.0	125.8
1984	1,135.3	49.4
1985	1,797.1	58.3
1986	3,834.8	113.4

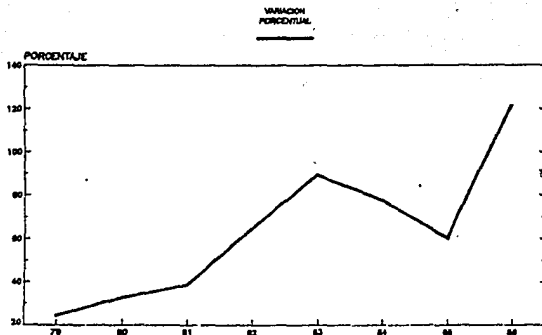
FUENTE: Sistema Índice de Precios ANIQ

NOTAS: (1) Los índices para cada año se refieren al índice registrado en el mes de diciembre.

(2) El índice de precios de la Industria Química incluye los siguientes sectores:

Inorgánicos Básicos
 Petroquímicos Básicos
 Petroquímicos Intermedios
 Resinas Sintéticas
 Fibras Artificiales y Sintéticas
 Hules Sintéticos y Negro de Humo

Fig. 2.5 Índice de precios industria química.



FUENTE: SISTEMA INDICE DE PRECIOS ANIO

AÑO	INDICE DE PRECIOS INSUMOS IND. QUIMICA (1)	VARIACION o/o
1979	124.3	24.3
1980	165.1	32.8
1981	228.8	38.6
1982	378.8	64.7
1983	713.3	89.3
1984	1,267.7	77.7
1985	2,033.3	80.4
1986	4,507.9	121.7

FUENTE: Sistema Índice de precios ANIO

NOTAS: (1) Los índices para cada año se refieren al índice registrado en el mes de diciembre
 (2) El índice de precios de insumos de la Industria Química incluye los siguientes productos:

Gas Natural
 Combustóleo
 Diesel
 Gasolina
 Energía Eléctrica
 Salario Mínimo

Fig. 2.6 Índice de precios insumos de la industria química.

- HULES SINTETICOS Y NEGRO DE HUMO

Así mismo, se incluye mensualmente un informe relativo al comportamiento de algunos insumos de la industria química (gasolina, combustible, gas natural, energía eléctrica, diesel y salario mínimo) y 6 indicadores económicos de referencia Fig. 2.7, tabla 2.9):

- INDICE NACIONAL DE PRECIOS AL CONSUMIDOR
- INDICE NACIONAL DE PRECIOS AL PRODUCTOR
- COSTO PORCENTUAL PROMEDIO
- PARIDAD DEL MERCADO AL CIERRE DEL MES
- PARIDAD CONTROLADA AL CIERRE DEL MES
- TASA PRIMA

La fórmula utilizada en el índice de productos químicos es la misma que emplea el Banco de México para obtener sus índices de precios al consumidor y productor y es la de "ponderaciones fijas de Laspeyres" .

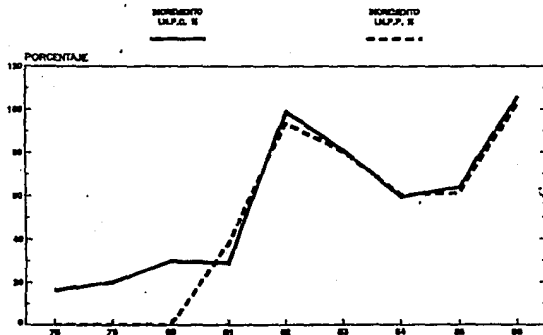
Un análisis breve de la figura 2.6 nos muestra que los precios de los artículos que utiliza la industria química sufrieron un drástico aumento con referencia al año anterior, este aumento es 2 veces más alto en relación a 1995.

2.3 Estudio general de la demanda.

La demanda es la cuantificación de la necesidad real o psicológica de una población de consumidores con poder adquisitivo suficiente, para comprar un determinado producto que satisfaga dicha necesidad.

Los principales factores que influyen en la demanda de un producto son su precio, el nivel y la distribución del ingreso de los consumidores. El ácido acético está considerado dentro de los bienes intermedios o de demanda dependiente, no es un producto que llegue directamente al consumidor final.

Las importaciones representan la demanda no satisfecha, tabla 2.10, su estimación a futuro resulta de la diferencia entre la pro-



Índice Nacional de Precios al Consumidor (I.N.P.C.) 1978 = 100			Índice Nacional de Precios al Productor (I.N.P.P.) 1980 = 100		
AÑO	INDICE *	%	AÑO	INDICE *	%
1977	91.8	30.7	1980	100.0	...
1978	106.3	16.2	1981	137.7	37.7
1979	127.6	20.0	1982	266.4	93.6
1980	165.6	29.8	1983	450.0	80.3
1981	213.1	28.7	1984	768.7	60.2
1982	433.6	98.8	1985	1,238.6	61.1
1983	766.1	66.8	1986	2,505.6	102.3
1984	1,219.4	59.2			
1985	1,996.7	63.7			
1986	4,108.2	123.7			

FUENTE: Banco de México

* Respecto a Diciembre de cada año

Fig. 2.7 Índice de precios (consumidor vs. productor).

Tabla 2.9 Analisis de la balanza de mercancías (millones de dolares).

TONELADAS	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986 ^P
Importación (FOB)	11,985.6	18,486.2	23,104.4	14,437.0	8,550.9	11,254.3	13,212.7	11,432.4
Exportación (FOB)	8,798.2	18,307.5	19,619.6	21,229.7	22,312.0	24,196.0	21,663.8	16,031.0
Saldo	(3,187.4)	(3,178.7)	(2,664.8)	6,793.7	13,761.2	12,941.7	8,491.6	4,998.6
Incremento o/a Importación	51.4	94.2	35.0	(27.5)	(40.8)	31.6	17.4	(15.1)
Incremento o/a Exportación	45.1	74.0	26.9	9.3	5.1	8.4	(10.5)	(26.7)
Relación I/E	1.36	1.21	1.9	0.680	0.383	0.465	0.61	0.71

FUENTE: Banco de México

NOTA: (P) Preliminar

Tipo de cambio.
(promedio anual)

AÑO	PESOS POR DOLAR	% DE DISMINUCION DEL VALOR DEL PESO EN RELACION AL DOLAR
1978	22.77	0.8
1979	22.81	0.2
1980	22.95	0.6
1981	24.51	0.8
1982	57.44 (1)	134.3
1983	120.17 (1)	109.2
1984	167.77 (1)	39.6
1985	256.96 (1)	53.2
1986	611.20 (1)	137.9

FUENTE: Banco de México

NOTA: (1) Preferencial o controlado

ycción de la demanda y la oferta nacional tomando como horizonte de planeación el año de operación al 60% de la planta.

La proyección de las importaciones proporciona la futura demanda posible no satisfecha, tabla 2.11, el modelo que más se ajustó para esta proyección es la recta con ordenada al origen = - 3990.437; pendiente = 2.027 y coeficiente de correlación = 0.299 (39).

A la fecha la producción nacional de la industria petroquímica básica y secundaria no ha logrado mantener un equilibrio respecto a la demanda de los productos en esta rama, para el ác. acético las importaciones son muy pequeñas (del orden de 0.02%) comparadas con la producción (tabla 2.12, fig. 2.8) y el porcentaje de autosuficiencia es en todos los casos cercano o mayor a 100%, de lo cual se infiere que el mercado se autobastece en su mayoría.

2.4 Proyección del consumo aparente (C.A.) .

La industria química siempre ha sido un sector importante dentro de la economía nacional, su PIB ha mantenido un crecimiento real del 5.1% promedio anual de los años de 1979 a 1986.

La incertidumbre de la situación económica actual del país exige considerar factores causales asociados a la misma, en adición a la proyección del C.A. a fin de visualizar valores más confiables en la futura demanda del AcOH. Por esta razón se tomaron datos de la proyección del C.A. (fig. 2.9), contra los correspondientes a la serie histórica de los PIB parciales de las ramas 37, 39, 40 y 42 de la matriz insumo productos, ya que en ellas se encuentran los valores de los usos y aplicaciones de los productos finales del ác. acético y el PIB global es el indicador representativo del desarrollo de la economía nacional.

Para las proyecciones de los PIB parciales y la demanda futura del ác. acético se utilizaron los modelos matemáticos de: regresión lineal, cuadrático, logarítmico y potencial. El mejor ajuste para los PIB parciales vs PIB global fué el cuadrático y para el PIB parcial vs demanda aparente de ác. acético el potencial.

Tabla 2.10 Volúmen y costo de las importaciones de ác. acético (*).

Año	Kg.	Ton.	Costo(U\$)	U\$/Kg.	Pesos/Kg	U\$/Ton.
1981	24,978	24.978	19107.67	0.764	18.7497	764.98
1982	37,450	37.450	25490.72	0.680	38.9201	680.66
1983	8,452	8.452	6435.52	0.761	114.4109	761.42
1984	22,522	22.522	24212.95	1.075	199.0941	1075.08
1985	50,597	50.597	32809.12	0.648	201.1979	648.44
1986	32,000	32.000	35861.44	1.120	714.8418	1120.67

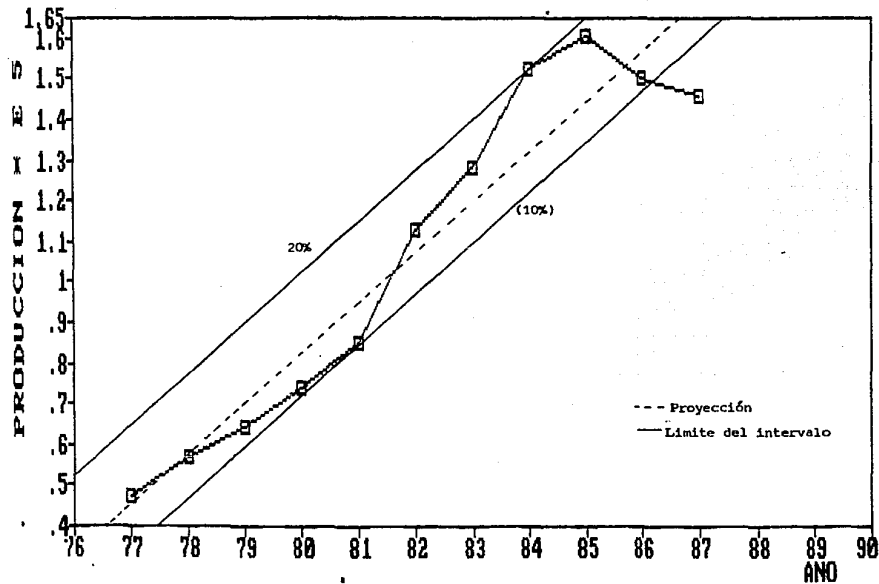
Tabla 2.11 Proyección de la demanda

Año	Ton.	Etapas y operación del proyecto
1988	36.93	Operación y etapa inicial del proyecto
1989	38.96	Estudio técnico-económico del proyecto
1990	40.99	Construcción de la planta
1991	43.02	Construcción de la planta
1992	45.05	Arranque y operación al 40% de su capacidad
1993	47.07	Operación al 60% de su capacidad

Tabla 2.12 Demanda histórica del ác. acético (toneladas met.).

Año	Producción	Importaciones	Exportaciones	Consumo aparente	Autoconsumo(%)
77	47,515	2	-----	47,517	99.99
78	57,120	-----	171	56,949	100.3
79	64,336	-----	130	64,150	100.29
80	73,999	-----	-----	73,999	100
81	84,812	24	-----	84,836	99.97
82	112,497	37	-----	112,534	99.97
83	128,436	9	11,470	116,975	109.80
84	152,728	23	25,450	126,801	120.45
85	160,704	40	24,891	136,052	118.12
86		32	-----		

(*) Fuente: Banco Nacional de México; Información directa.



.Fig. 2.8 Producción nacional de ácido acético

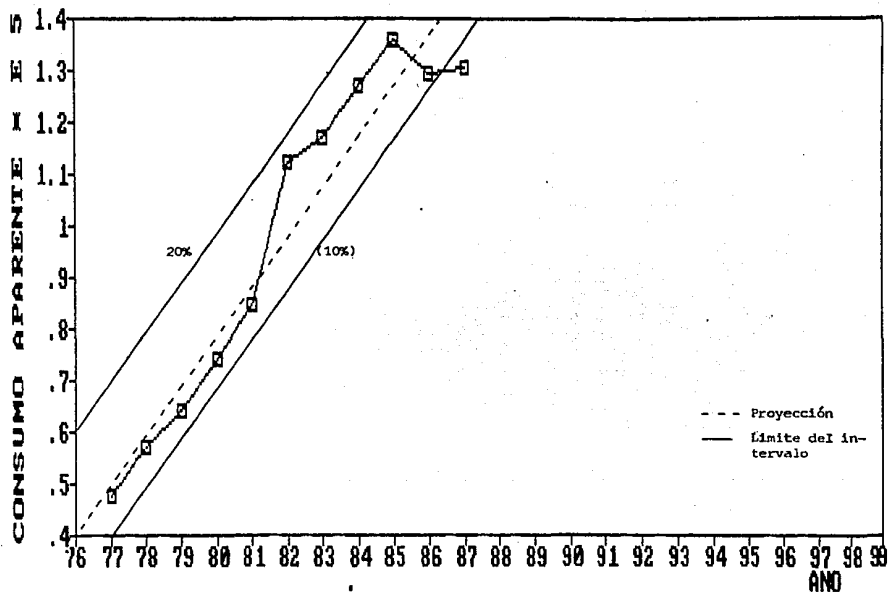


Fig. 2.9 Proyección del consumo aparente de á.c. acético

Los resultados de la proyección de los PIB parciales vs PIB globales se muestran en la tabla 2.13 y en la figura 2.10, donde su crecimiento anual promedio hasta 1984 fue de 5.53%, de 1985 a 87 de 4.0% y se espera que en los siguientes años sea semejante. Esta tasa considera que el ritmo de crecimiento tendrá un comportamiento semejante al de la proyección del PIB global. En esta tabla se incluyó también la proyección de la demanda 1987-1997 del ác. acético contra los PIB parciales y en la fig. 2.11, dando una tasa de crecimiento anual de 2.58%. Este crecimiento es conservador comparado con el de la demanda histórica que fue de 12.19%, sin embargo, se considera una buena aproximación principalmente por que su tendencia está de acuerdo al comportamiento de la demanda de los productos que se encuentran dentro de las ramas de consumo final y por su coeficiente de correlación.

Los parámetros de las ecuaciones correlacionadas a las proyecciones fueron:

	PIB global vs PIB parcial	PIB parcial vs Demanda de AcOH.
<u>Ecuación</u>	$Y = A + Bx + Cx^2$	$Y = A x^2$
A	$-131341 \cdot 10^5$	$8.3707 \cdot 10^{-7}$
B	0.050009	2.5834
C	$-1.14982 \cdot 10^{-7}$	-----
<u>Coefficiente de correlación</u>	0.99597	0.6227

2.5 Oferta nacional.

Es la cantidad de un producto que los fabricantes del mismo están dispuestos a llevar al mercado de acuerdo a los precios vigentes, la capacidad de sus instalaciones y la estructura económica de su producción. La oferta del ác. acético equivale a la producción de Celanese Mexicana, S.A. (capacidad instalada de 63,000 TPA en su planta en Celaya Gto.) y Química Simex, S.A. (capacidad instalada de 3,000 TPA en su planta en Naucalpan de Juárez Edo. de México) ya que este petroquímico secundario (desarrollado por el Estado o por la iniciativa privada indistintamente) lo producen otras industrias pero en pequeñas cantidades, principalmente en su grado reactivo.

Tabla 2.13 Proyección de los PIB parciales, global y demanda de ACOH.

AÑO	PIB NACIONAL* MILLONES DE PESOS PRECIOS DE 1970.	PIB PARCIAL ** MILLONES DE PESOS PRECIOS DE 1970.	DEMANDA DE AG. ACETICO***
1973	552,755	10,288	-
1974	577,629	10,583	-
1975	609,976	11,389	-
1976	635,931	12,605	-
1977	657,722	13,685	-
1978	711,983	14,935	56,949
1979	777,163	16,796	64,156
1980	841,855	18,360	73,999
1981	909,765	20,223	84,930
1982	903,839	19,909	112,534
1983	861,769	18,911	116,975
1984	891,131	19,613	126,801
1985	871,197	19,139	136,052
1986	901,639	19,359	112,538
1987*	947,675	20,894	123,322
1988	1,000,744	22,009	146,768
1989	1,050,782	22,993	164,141
1990	1,100,169	23,372	191,049
1991	1,163,179	24,373	203,521
1992	1,236,149	25,945	224,504
1993	1,310,318	26,345	245,179
1994	1,375,834	27,452	259,759
1995	1,444,626	28,002	273,417
1996	1,516,857	28,426	284,241
1997	1,592,700	28,704	291,478

Fuentes: (*) ANIQ; (**, Sistema de Cuentas Nacionales; (***) Banco Nacional de México.

Miles de millones de pesos.

Precios de 1970.

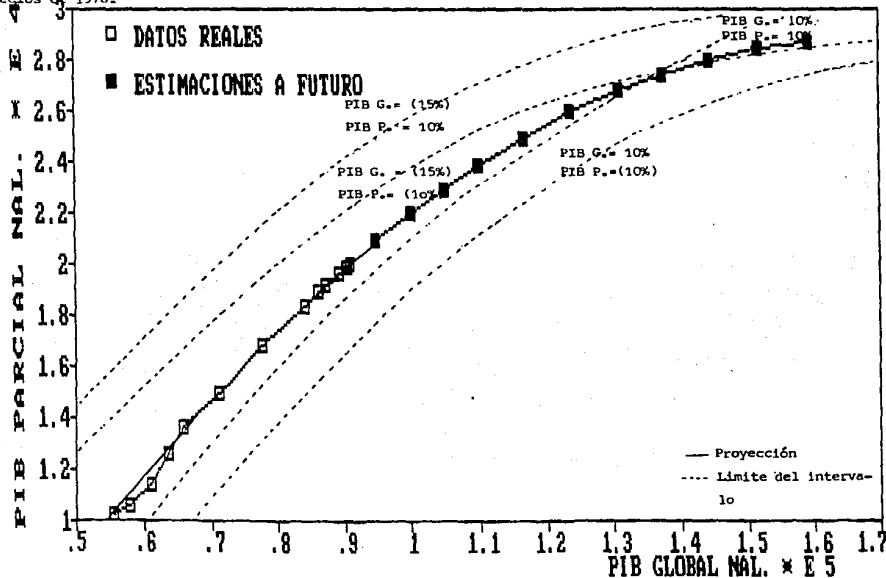


Fig. 2.10 Proyección del producto interno bruto parcial

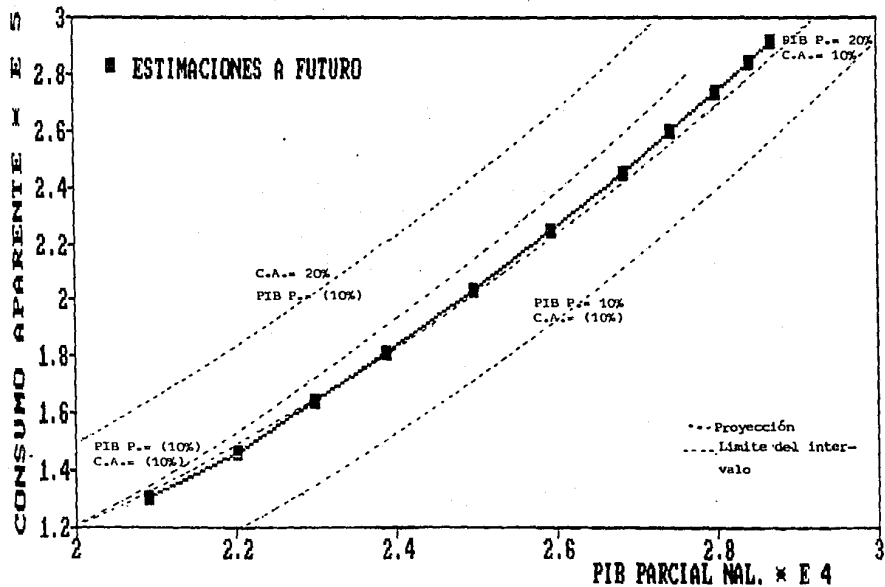


Fig. 2.11 Proyección de la demanda del AcOH vs PIB parcial

En la tabla 2.10 se indica el valor de las importaciones de los últimos seis años; el costo en U.S. Dll por ton. de ácido acético es relativamente estable y muestra un aumento de 2.2 a 3.5% hasta 1984 este precio se mantuvo en 1985 y bajó en 1986. En moneda nacional el precio ha aumentado en forma muy marcada como resultado principalmente de su devaluación frente a las divisas extranjeras. Lo anterior se visualiza tomando como base de comparación unitaria, ya sea el precio en 1981 o en 1986 (tabla 2.14).

Debido a la política cambiaria e inestabilidad económica del país, proyectar precios nacionales resultaría insatisfactorio ya que se tendría un alto grado de incertidumbre; es más conveniente para estimaciones de ingeniería, equipo, materiales, materia prima y todo lo referente a costos, tomar como base los precios en U.S. Dll. de enero de 1987, éstos servirán posteriormente para determinar los estados proforma y flujos de efectivos para la evaluación económica.

2.6 Consumo por usos y áreas geográficas.

El porcentaje y localidad de consumo del ác. acético se indica en la tabla 2.15 (40).

El ácido acético que se consume en Guanajuato se utiliza en la producción de acetato de vinilo, anhídrido acético y los acetatos de butilo, amilo, etc. En Jalisco se consume principalmente en Ocotlán para la fabricación del acetato de celulosa. El consumo restante abarca la industria de alimentos enlatados, principalmente chiles en conserva. La industria farmacéutica lo utiliza en la producción de hormonas, principalmente la hidro-pregnenolona y como reactivo. En la industria textil se utiliza como mordiente.

No existen contratos fijos para vender grandes cantidades de ácido ya que éste es consumido por la principal empresa productora en gran proporción y la cotización se hace dependiendo de la pureza del mismo. El ácido se vende directamente al consumidor y no existen distribuidores exclusivos, aunque como el mercado está formado por pequeños consumidores, éstos lo obtienen a través de distribuidores que no representan a las empresas productoras. Cuando se requieren grandes cantidades, la adquisición se realiza directa-

Tabla 2.14 Precio unitario del ácido acético.

<u>AÑO</u>	<u>U.S. Dll/TON</u>	AÑO BASE	AÑO BASE
		<u>1981</u>	<u>1986</u>
1981	764.98	1.000	0.682
1982	680.66	0.889	0.607
1983	761.42	0.995	0.679
1984	1075.08	1.405	0.953
1985	648.44	0.847	0.578
1986	1120.67	1.464	1.000

Tabla 2.15 Areas geográficas de consumo.

<u>Estado</u>	<u>Porcentaje de consumo del ácido acético</u>
Guanajuato	49%
Jalisco (Ocotlán)	35%
D.F. y Edo. México	14%
Monterrey y Puebla	2%

Tabla 2.16 Proveedores de ácido acético.

Aromáticos Petroquímicos, S. de R.L.
 Bolaños y Gardea, S.A.
 Cámara-Suárez, S.A.
 Celanese Mexicana, S.A.
 Celco, S.A.
 Centro Químico, S.A.
 Dow Química Mexicana, S.A. de C.V.
 José Manuel Conde Soto
 J.T. Baker, S.A. de C.V.
 Materias Primas, S.A.
 Merck-México, S.A.
 Negociación Alvi, S.A.
 Organización Comercial Sentley, S.A.
 Pintuquimia, S.A.
 Productos Químicos Mardupol, S.A.
 Química Simex, S.A.
 Química Nova, S.A.

mente con el productor.

En 1979 aparecían enlistadas 56 firmas relacionadas directamente con el manejo del AcOH (41), a la fecha subsisten una veintena (tabla 2.16).

2.7 Tipo de mercado.

El mercado del ácido acético es reducido debido a que la mayor parte del producto es autoconsumido por Celanese Mexicana, S.A. principal empresa consumidora y productora, el resto del mercado es de libre competencia.

El ácido acético no requiere de personal especializado para su venta ya que la compra la efectúa directamente el consumidor. Este además se acostumbra a tener bajo inventario en bodega, el equivalente a tres semanas de su consumo. Por otra parte el ácido acético es uno de los 20 principales compuestos orgánicos en la industria química que se puede considerar como difícil de sustituir.

2.8 Situación legal.

Aunque los volúmenes de importación y exportación son muy pequeños el ácido acético cuenta con protección arancelaria, siendo las fracciones de importación las siguientes:

Fracción 2914-A-002 Ac.-acético grado técnico
Fracción 2914-F-003 Ac. acético grado reactivo

La fracción arancelaria de exportación es la 501 0000. Para su fabricación requiere permiso petroquímico. Se pagan regalías por concepto de uso de tecnología patentada, como la patente 104 953 de Rhone-Poulenc S.A., la 98583 de Monsanto Co. y muchas otras más. Celanese Mexicana, S.A. no ha patentado su proceso vía oxidación de acetaldehído, esta compañía paga regalías a Celanese Corporation de E.U.A.

2.9 Determinación del tamaño de la planta.

Se conoce como tamaño de una planta industrial, la capacidad instalada de producción de la misma. Esta capacidad se expresa en términos de la cantidad producida por unidad de tiempo, p.ej: volumen,

peso, valor o número de unidades de producto elaboradas por año, ciclo de operación, mes, día, turno, hora, etc. En algunos casos la capacidad de una planta se expresa, no en términos de la cantidad de producto que se obtiene, sino en función del volumen de materia que entra al proceso.

El tamaño de la planta en algunas ocasiones se refiere a períodos menores de un año, debido a la disponibilidad limitada de una materia prima que no es factible o económico almacenar. Las plantas industriales generalmente no operan a su capacidad nominal o instalada, debido a factores ajenos al diseño de la misma, tales como: disponibilidad limitada de materias primas, fluctuaciones en la demanda del producto, etc. Al ritmo de producción que efectivamente es posible operar la planta se le conoce como capacidad real de operación. Al cociente que resulta de dividir la capacidad real entre la capacidad instalada se le conoce como nivel de aprovechamiento de la capacidad de la planta.

En plantas industriales se cuenta con equipos de diferentes capacidades, la capacidad de la planta se da en función del equipo de menor capacidad. En plantas que manufacturan productos con diversos niveles de elaboración, la capacidad de operación dependerá del grado de transformación que se dé a la materia prima. En aquellas industrias que elaboran diversos lotes de producción de diferentes características, el tamaño de la planta se suele especificar con respecto a la producción de un lote tipo.

La determinación del tamaño de la planta se puede hacer en base al consumo no satisfecho (importaciones) de ácido acético, por lo cual ésta arrancarían p. ej. en 1992 con una producción de 45.05 Ton/año y se iría incrementando 2.03 Ton. cada año hasta llegar a la capacidad total de 73.45 Ton./año.

2.10 Localización de la planta.

La determinación del lugar donde se ha de instalar una planta se suele llevar en dos etapas: En la primera se selecciona el área general en que se estima conveniente localizar la planta y en la segunda, se elige la ubicación precisa para efectuar la instalación.

De la ponderación adecuada de todos y cada uno de los diversos factores que influyen sobre la localización de una planta, dependerán las probabilidades de que se obtenga los resultados económicos esperados.

2.10.1 Factores determinantes en la localización de una planta industrial.

En la localización de una planta industrial los factores que inciden más vigorosamente son:

- A) La localización del mercado de consumo.
- B) La localización de las fuentes de materias primas.

Estos dos factores junto con las características de las materias primas y las de los productos tienen una influencia importante en los costos de transporte y frecuentemente en los rendimientos del producto por unidad de materia prima. El predominio de uno u otro en la localización de la planta cuando no son coincidentes, dependerá de su incidencia en los resultados económicos esperados de dicha planta. Además de los factores antes mencionados, también influyen de manera importante en la localización de la planta los siguientes:

- C) Disponibilidad y características de la mano de obra.
- D) Facilidades de transporte.
- E) Disponibilidad y costo de energía eléctrica y combustible.
- F) Fuentes de suministro de agua.
- G) Facilidades para la eliminación de desechos.
- H) Disposiciones legales.
- I) Incentivos fiscales.
- J) Servicios públicos diversos.
- K) Condiciones climatológicas.
- L) Actitud de la comunidad.

2.10.2 Localización y características de los mercados de consumo y abastecimiento.

La localización y grado de dispersión del mercado de consumo ejercerán gran influencia sobre la localización de la planta, debi-

do a ello, estos son los primeros factores que habrán de revisarse. Estos factores implican consideraciones sobre distribución y movilidad económica de los productos.

La distancia que deba recorrer el producto desde la planta hasta el mercado de consumo, junto con sus características y las tarifas de transporte, determinarán el costo de esta operación. El costo de transporte, por lo tanto, está directamente relacionado a la distancia que recorra el producto. Al acercarse la planta a las regiones de consumo, se reduce el costo de transporte del producto, pero puede incrementarse de manera significativa el costo de transporte de los insumos, de ahí que la localización de la planta consistirá esencialmente en efectuar una comparación de los costos de transporte y de las pérdidas económicas originadas por mermas en los volúmenes y en las calidades de las materias primas y los productos.

En general habrá una tendencia a que una planta industrial quede orientada hacia el mercado de consumo o el de abastecimiento, en función de las características de las materias primas y de los productos. Es conveniente señalar a este respecto, que en materia de transporte y manejo, no sólo interesan los pesos de los materiales, sino también sus densidades aparentes, su estado físico y su carácter perecedero.

En general las materias primas pagan menores tarifas que los productos terminados; sin embargo, la cantidad de materia prima que se requiere para elaborar un volumen determinado de producto, puede determinar que convenga instalar la planta en la zona de producción de las primeras. Para efectuar los cálculos necesarios al análisis de localización de una planta industrial, se requieren además de los resultados de los estudios de mercado de consumo y abastecimiento, los derivados de los balances de materia que forman parte de la ingeniería del proyecto.

2.11 Perspectivas de economía política.

La economía como toda ciencia de tipo social involucra el factor humano el cual da a esta un carácter de incertidumbre por eso en este incio nos referiremos en forma breve a las políticas económicas de los últimos gobiernos, los cuales son congruentes en algunos aspectos y además de predecir algunos parámetros que involucran la macroeconomía.

Los tres últimos gobiernos han tendido a corregir errores y estabilizar la política de México por medio de:

- Superación de la crisis en sus aspectos más agudos.
- Consolidar la economía.
- Acceso a un crecimiento alto, sostenido, eficiente, cualitativamente diferente y con inflación controlada y decreciente, por lo menos este crecimiento deberá ser el doble del crecimiento de la población en la década de los años 90.

Los sectores prioritarios como son el agropecuario, energético, y de manufactura se mantienen; además se fomenta la industria turística. Se inicio la revisión y fortalecimiento de los instrumentos de política económica para estimular la producción, la inversión y el empleo, se avanzó en el saneamiento de las finanzas públicas por medio de una reducción de la evasión fiscal y de una recuperación de la actividad económica que fortalezca la imposición directa y los ingresos del sector paraestatal. Iniciando la reconstitución del sistema financiero, mejorando el perfil de la deuda, adecuando el patrón de estímulos a las nuevas condiciones y racionalizar el esquema de proteccionismo.

En el sector industrial se inicio la descentralización de la actividad, orientandola hacia las costas y fronteras para el desarrollo del país, a la vez se dio prioridad a la producción de bienes sociales y nacionalmente necesarios. La descentralización se realizara principalmente hacia las regiones que requieren de condiciones especiales de desarrollo, en particular en aquellas designadas como

futuros polos de desarrollo y se encausara dentro del marco del respeto irrestricto a la libertad de los flujos migratorios hacia ciudades intermedias. Se darán estímulos fiscales para impulsar la relocalización de actividades económicas fuera de las zonas ya densamente pobladas.

El crecimiento moderado y sostenido de la demanda interna, la ampliación, reordenación y modernización del aparato productivo; la buena planeación de las finanzas públicas, los incrementos esperados en la productividad, así como la modernización de salarios y utilidades determinan tasas de inflación decrecientes (reordenación de la política económica) y además un proceso de convergencia gradual de la inflación interna hacia los niveles de la inflación internacional. Se tenderá a que el nivel de déficit del sector público disminuya paulatinamente. Se tratará de aumentar la demanda externa y consolidar la estabilidad de precios.

Se pretenderá reducir la participación relativa del servicio de la deuda, a través de la disminución del déficit; se tratará de disminuir el crecimiento del gasto corriente, se reforzará la dimensión social del gasto a través de la atención prioritaria de las necesidades básicas, la reestructuración de los subsidios con propósitos explícitos de redistribuir el ingreso y reorientación de la inversión pública para aumentar la generación de empleos por peso invertido. Se promoverá la descentralización de las actividades productivas y se mantendrá y fortalecerá la participación gubernamental en las áreas estratégicas para el desarrollo nacional.

El gasto público tendrá los siguientes objetivos:

- Promover el desarrollo social mediante la generación de empleos, la prestación de servicios básicos y la reestructuración del sistema de subsidios con propósito de redistribución del ingreso.
- Inducir a través del nivel, estructura y calendarización del gasto un comportamiento adecuado de la demanda interna acor-

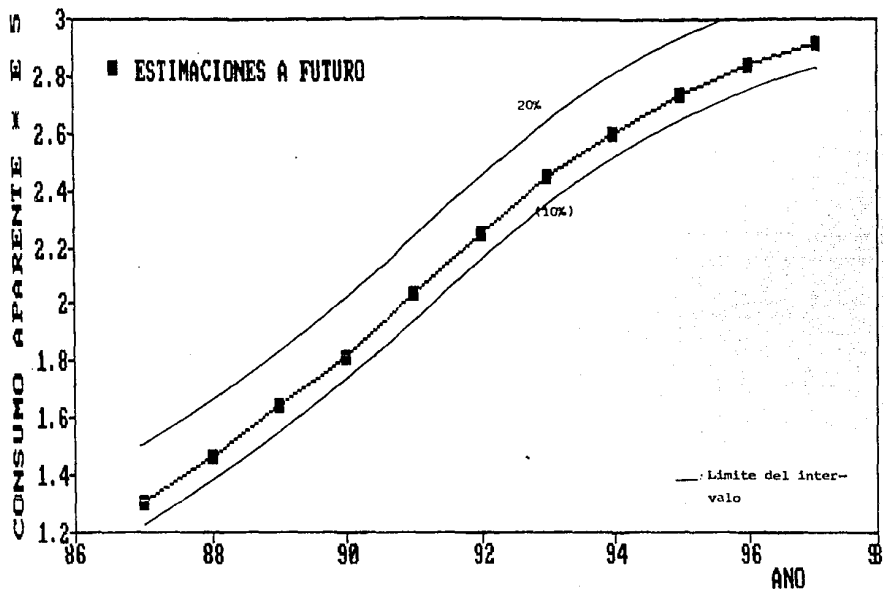


Fig. 2.12 Proyección del consumo aparente

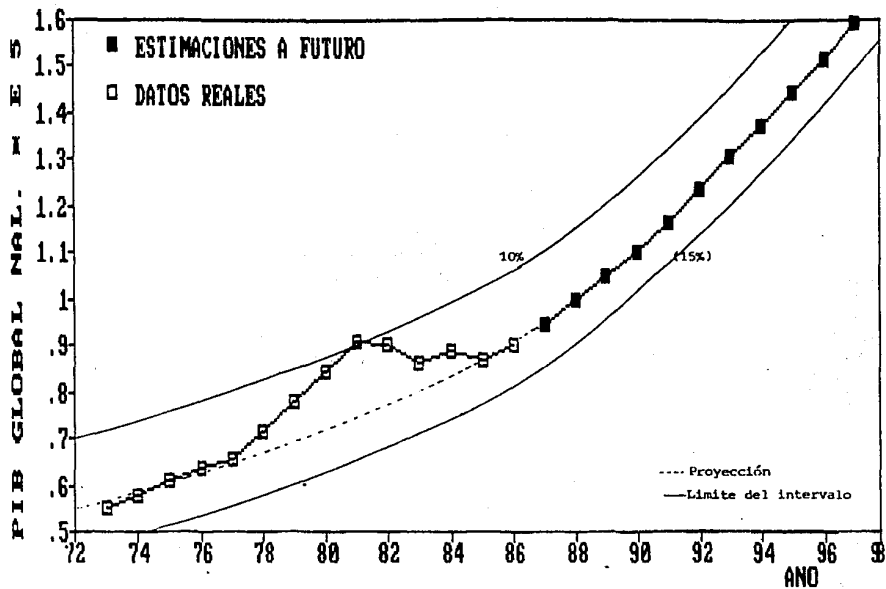


Fig. 2.13 Proyección y datos reales del Producto Interno Bruto

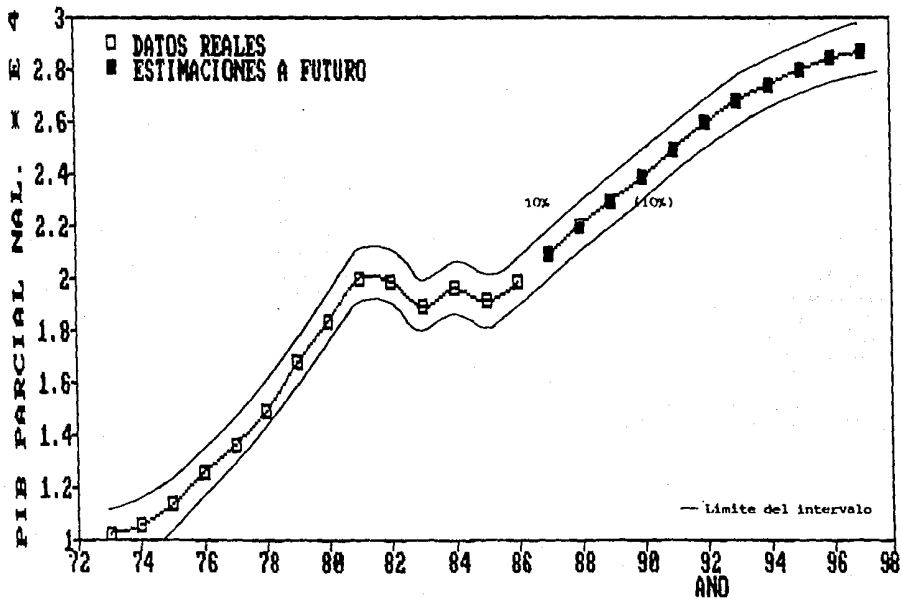


Fig. 2.14 Proyección y datos reales del Producto Interno Bruto Parcial

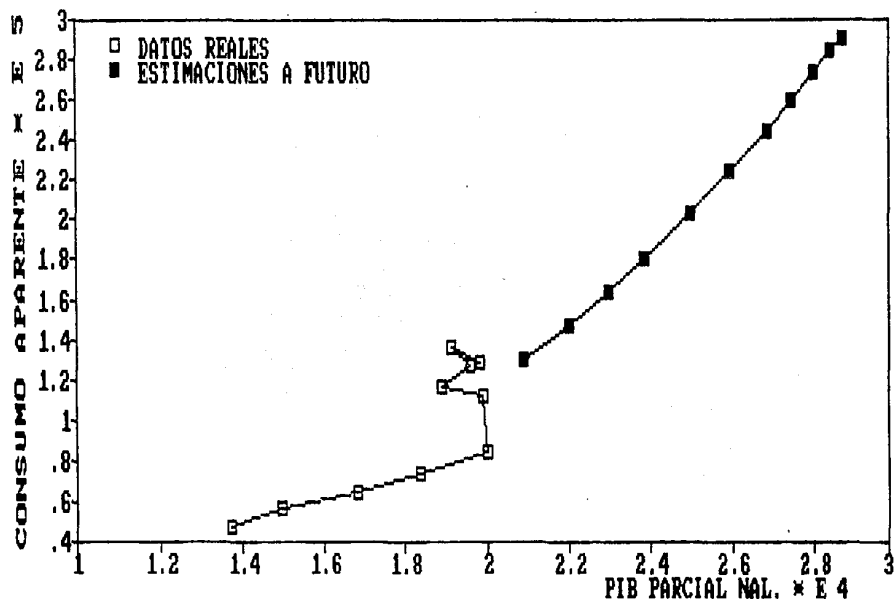


Fig. 2.15 Proyección y datos reales del Consumo Aparente vs PIB Parcial

de con los niveles que puede absorber la economía en condiciones de eficiencia y de financiamiento sano.

- Asegurarse eficiencia, honradez y control en la ejecución del gasto público y la reducción del gasto corriente en el gasto total.
- Se otorgará subsidios y transferencias en forma explícita y con criterios de condicionalidad; los subsidios de operación a empresas públicas estarán sujetos a criterios de racionalidad y eficiencia, la transferencia a empresas privadas y a otras actividades en beneficio de la comunidad se reorientarán bajo esquemas en los que prevalezcan la selectividad, la racionalidad y la transparencia. Así mismo, los subsidios a bienes y servicios para el mercado serán condicionados y explícitos.
- Se fortalecerá el proceso del ahorro interno, los subsidios y transferencias corrientes no pueden ser permanentes, ni crecientes.

Para realizar esos objetivos el gobierno llevo a cabo en pequeños o grandes rasgos las siguientes medidas:

- Se continuo atendiendo la provisión de los bienes y servicios estratégicos a cargo del Estado, de acuerdo al ritmo de expansión de la economía.
- El sector industrial dio prioridad a las inversiones que permitieran la utilización más eficiente de la economía instalada y la consolidación de los proyectos prioritarios en marcha. En particular se mantendrá la capacidad petrolera para exportar.
- Se reviso la inversión en el sector paraestatal industrial de acuerdo con los criterios de apoyo a cadenas de transformación de recursos naturales y de integración del aparato productivo nacional.

- Disminución considerable de los déficit financieros y operacional.
- Reducción de las tasas de interés.

El desarrollo de la empresa pública tendrá que basarse en consolidar su intervención en las áreas donde ésta se requiere, más que en el "crecimiento indiscriminado de sus actividades". Para lograr una administración pública paraestatal más eficiente se pondrán en práctica lineamientos y criterios que determinen la creación, adquisición, fusión, liquidación o venta de empresas públicas en áreas estratégicas.

Así mismo se utilizarán las compras externas necesarias como una herramienta de negociación internacional para crear nuevos mercados en el exterior a productos nacionales. En las decisiones de inversión se dará prioridad a proyectos en ejecución y de corta duración para su ejecución para no deteriorar los niveles de producción y empleo en corto plazo, sosteniendo la inversión en ramas estratégicas desde una perspectiva económica y social de mediano y largo plazo.

En la reordenación económica, se racionalizará el uso de divisas a través de una estricta presupuestación, buscando reducir al mínimo las necesidades de recursos externos y recurriendo de manera estrictamente complementaria al endeudamiento. En el cambio estructural de la empresa pública se dará prioridad a la superación de las necesidades en sectores de alta importancia social tales como el transporte, la comercialización y el abasto, salud, seguridad social, urbanización y vivienda. Se reestructurará la empresa pública fundamentalmente en su parte financiera y administrativa y en la eficaz vinculación de sus decisiones con la política económica y social general. Se reducirán las importaciones de las empresas públicas a los niveles indispensables y a la apertura de nuevos mercados en el exterior.

Referente a la deuda de las empresas públicas (interna y exter-

na), se continuará con la renegociación de los pasivos, buscando mayores períodos de gracia en los pagos de capital y mejores plazos y condiciones de crédito.

El crédito de fomento se dará como parte de un programa de apoyo más amplio que incluirá asesoría técnica y extensionismo. Los subsidios financieros se otorgarán con criterios de selectividad, evitando caer en la discriminación. La política de estímulos fiscales canalizará recursos únicamente a aquellas actividades que resulten prioritarias y rentables en términos sociables. Se racionalizó los estímulos fiscales con base en la siguientes prioridades:

- Creación de empleo, producción y abasto de productos básicos.
- Fomentación del desarrollo regional.
- Fomentación de las exportaciones.
- Liberación del comercio exterior (ver política de inversiones).

La estrategia económica internacional tratará de seguir las siguientes pautas:

- Ampliar, diversificar y equilibrar progresivamente las relaciones comerciales con el exterior, fomentando de manera sostenida las exportaciones no petroleras, se propiciará la apertura de nuevos mercados y la sustitución eficiente de importaciones reduciendo así la sensibilidad de la balanza comercial con relación al ciclo económico interno y externo.
- Se elevará al máximo la contribución neta de los recursos tecnológicos, administrativos y financieros del exterior para la expansión, diversificación y modernización de la planta productiva nacional; en este sentido se orientará la inversión extranjera directa de acuerdo con las prioridades de la estrategia de desarrollo.

- Se tratará de disminuir el déficit corriente de la balanza de pagos.

La política económica apoyará la racionalización del proceso de sustitución de importaciones, eliminando en forma generalizada permisos de importación y reduciendo las barreras arancelarias, por el abaratamiento de las exportaciones y encarecimiento de las importaciones. Esto se hace también con vista a avanzar en la diversificación geográfica de las corrientes y alcanzar gradualmente un equilibrio dinámico en la balanza comercial.

Con respecto a la política cambiaria, las medidas a seguir son las siguientes:

- Se mantendrá en forma congruente la política de desliz del tipo de cambio y la fijación de la tasas internas de interés; de tal suerte que no existan posibilidades especulativas de arbitraje entre el mercado doméstico de capitales y el mercado de divisas.
- Se abolicen las restricciones discrecionales que son incompatibles con el proceso de modernización.

Entre otras medidas referentes al comercio exterior está el manejo de la demanda agregada la cual se hará de acuerdo con la capacidad real de respuesta del aparato productivo; al tiempo en que está se ampliará y reorientará.

Se concederá la protección comercial, al igual que cualquier otro estímulo específico con criterios claros de temporalidad y de acuerdo con los objetivos de la estrategia de reordenación del aparato productivo. Por otra parte el fomento a las exportaciones específicas del conjunto de acciones para convertir la actividad exportadora no petrolera en uno de los pilares del desarrollo industrial. El sistema de permisos de importación (el cual se aplicara un arancel mínimo de 10%), se reordenará por un sistema de aranceles para que las fracciones queden sujetas a permisos previos, con las cuotas explícitas correspondientes, se evitará la generación de ganancias monopolísticas. Además se concentrará fundamentalmente el ma-

nejo de la protección vía permisos en las ramas de producción de bienes intermedios y de capital.

Se instrumenta el gravamen al consumo suntuario a través de impuestos que incidan tanto sobre las importaciones, como sobre las compras internas; resulta también inadecuado el uso de permisos de importación o aranceles con este propósito ya que estimula de manera indeseada la producción interna de estos productos, la cual es intensiva en capital y en importaciones, pero genera poco empleo y reproduce las causas de la desigual distribución del ingreso. La política de protección se aplicará a todos los beneficiarios potenciales a través de una mayor generalidad y automaticidad en su aplicación.

Para poder aplicar de manera más eficiente la fomentación de la exportaciones y sustitución de la importaciones se tomarán las siguientes medidas:

- Canalización en forma prioritaria de apoyos de crédito.
- Agilización de los procedimientos para la devolución de impuestos de importación temporal para actividades de exportación y de impuestos indirectos, tanto a los exportadores como a sus proveedores nacionales.
- El trato preferencial a la carga de exportación mientras se fortalecen las relaciones entre los diferentes modos de transporte. Utilizando de manera complementaria recursos del exterior tecnológicos, administrativos, financieros y orientándolos de acuerdo con las prioridades de la estrategia de desarrollo para elevar al máximo su aportación.
- Se darán las relaciones financieras con el exterior de acuerdo con los lineamientos que se han definido en esta materia. Cuando sea más benéfico obtener estos recursos en forma conjunta, se utilizará la inversión extranjera directa. Se considera la inversión extranjera como complemento de la inversión nacional, no sólo desde el pun-

to de vista cuantitativo, sino en el marco mismo de la programación de mediano plazo.

Se propiciará un tratamiento más flexible a empresas extranjeras medianas y pequeñas, cuyas inversiones y transferencias de tecnología acarrean menores riesgos de dependencia y pueden ser valiosas en los sectores agropecuarios y en ciertas ramas de bienes de consumo y de capital; se mantendrá la política de no autorizar inversiones extranjeras en empresas mexicanas ya establecidas, salvo en casos excepcionales que corresponda a una contribución significativa en materia tecnológica de balanza comercial o de fortalecimiento de la integración interna a través de procesos de subcontratación.

2.11.1 Análisis de la economía del producto.

Como en el resumen mostrado en el inciso 2.11 de los planes sexenales, lo dicho por estos son congruentes entre sí, pero estos se han cumplido con la realidad en regular medida; se estimó conveniente tomar las variaciones históricas de los parámetros más relevantes y que afectan de manera inmediata el estudio de mercado de nuestro producto en vez de los planes sexenales. Estos parámetros ya fueron mostrados en los incisos anteriores y en las tablas 2.17 y 2.18, se estimaron las posibles variaciones que pudieran sufrir estos parámetros, para todos se calculó un intervalo en el cual podría variar y se midieron cada variación a partir de la proyección.

En la figura 2.8 se observa que la producción del ácido acético a lo largo de los años tenderá a aumentar a razón de 19.22% anual, pero está podría variar en el intervalo de 20% y (10%) a partir de la proyección. Esto sugiere que cada vez se tendrá que invertir más en la producción del ácido acético ya sea como materia prima o como capital de tipo fijo (equipo).

Con respecto la demanda aparente del producto, como se nota en la gráfica 2.9 va en aumento, pero esto resultaría engañoso hasta cierto punto, ya que esta también depende de la oferta-demanda de los productos finales que se elaboran a partir del ácido acético.

PRECIOS CONSTANTES
DE 1970

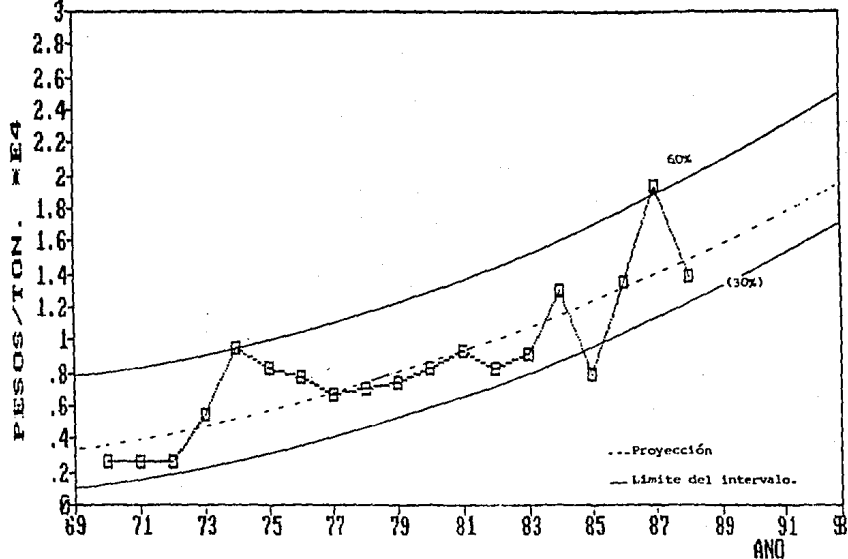


Fig. 2-16 Proyección y datos reales del precio del ác. acético.

Tabla 2.17 Porcentajes de incremento de las diversas variables que involucran al ácido acético.

AÑO	PRODUCCION (%)	CONSUMO APARENTE (%)	IMPORTACIONES (%)	EXPORTACIONES (%)	PIB NAL. PARCIAL (%)	PIB NAL. GLOBAL (%)	PRECIOS (const. de 10) (%)
70	3.39	3.4					0.0
71	2.88	2.7					(1.17)
72	5.08	15.2		9.09			(1.18)
73	(22.70)	(22.6)	(63.04)	(77.06)			108.83
74	14.97	15.1	158.82	(90.09)	4.5	2.87	73.69
75	(17.47)	(30.5)	1100.00		5.59	7.67	(12.56)
76	20.58	45.5	20.27		4.24	0.68	(5.87)
77	4.78	2.4	(99.69)		3.44	8.57	(13.84)
78	20.21	58.4		6.88	8.25	9.13	3.70
79	12.63	17.64		5.26	9.2	2.46	4.67
80	15.02	15.35			8.3	9.31	13.35
81	14.61	14.64			7.9	9.06	11.77
82	32.64	32.65	52.17		(0.5)	(0.57)	(11.02)
83	14.17	3.95	(75.68)	7.5	(5.3)	(5.01)	11.86
84	18.91	8.40	155.56	121.48	3.5	3.71	41.19
85	5.22	7.29	73.91	(2.20)	2.8	(2.42)	(39.68)
86	(6.6)	(4.99)	27.5	(16.05)	(3.6)	3.76	72.83
87	(2.79)	1.05	123.53	(76.23)	1.4	5.21	42.42
Promedio Min.	12.39	19.36	79.47	42.33	3.13	2.67	26.40
Promedio Max.	13.22	15.91	191.84	30.12	5.37	5.67	58.47
Mínimo tomado	(10)	(10)			(10)	(15)	(30)
Máximo tomado	20	20			10	10	60

Tabla 2.18 Porcentaje de incremento y variación de los precios del ác. acético durante los años.

AÑO	TONELADAS	VALOR (en pesos)	CAMBIO	US/TCN.	PESOS/TON. a PRECIOS DE 1970 Tipo de cambio**	VARIACION
70	0.043	115.8	12.16	221.47	2692.02	0.0
71	30.5	81198	12.16	218.88	2661.46	(1.17)
72	46.57	122485	12.16	216.28	2629.96	(1.18)
73	19.73	108347	12.16	451.65	5492.06	108.83
74	48.59	463571	12.16	784.46	9539.03	73.69
75	52.80	400381	12.16	623.60	8341.27	(12.56)
76	63.50	633041	15.44	645.67	7851.34	(5.87)
77	20.00	251452	22.60	556.31	6764.73	(13.84)
78	34.50	453169	22.77	576.87	7019.74	3.70
79	30.70	422650	22.80	603.62	7342.45	4.67
80	28.90	453932	22.95	684.40	8322.30	13.35
81	24.97	468496	24.11	764.98	9302.15	11.77
82	25.45	990547	57.18	680.66	8277.08	(11.62)
83	8.45	917000	151.23	761.47	9056.66	11.86
84	27.52	444600	115.19	1075.08	1072.97	41.19
85	50.60	1021000	310.28	648.44	7885.02	(39.68)
86	32.00	2287500	637.47	1120.67	13627.34	72.83
87	20.79	46649171	1405.81	1596.11	19408.69	42.42
88	14.83	40368510	2385.00	1141.36	13878.93	(28.49)

* Valor de la importación.

** Cambio de 12.16 pesos por dolar.

Para tomar esto en consideración, se tomo como base el PIB parcial de las ramas 37, 39, 40 y 42 (de la matriz insumo productos), las cuales contienen las aplicaciones y usos de los productos finales del ácido acético y se proyecta contra los PIB globales, como primera aproximación para medir las posibles variaciones que pudieran tener; se tomaron las variaciones de los intervalos de los PIB parcial y global dados en la tabla 2.17, en las diversas curvas variantes se observa que el PIB parcial aumenta hasta 1992 pero después de este año su incremento comienza a ser cada vez menor (gráficas 2.10 y 2.14) mientras que el PIB global se incrementa en forma continua o por lo menos mayor en porcentaje con respecto al PIB parcial, el intervalo que más nos da una probabilidad de protección en la figura 2.10 es PIB global = (15%), PIB parcial = 10% y PIB global = 10%, PIB parcial = (10%).

Este menor crecimiento del PIB parcial se puede deber a que en estos años las industrias de los productos finales del ácido acético necesitaran iniciar una expansión con lo cual va aunado a una fuerte inversión, para poder lograr una modificación en la tendencia de la curva y aumentar la demanda del ácido acético o tratar de aumentar la oferta de estos productos. De seguir la tendencia de esta curva disminuyendo, la oferta de estos productos también disminuirá la demanda del ácido acético (fig. 2.11 y 2.12); por otra parte si hay mucha oferta del ác. acético en el mercado el precio tendería a bajar, como resultaría cierto en una competencia de mercado libre, pero la mayor parte del mercado lo controla Celanese Mexicana, S.A., con lo que se podría decir que es un mercado de tipo monopolístico.

Con respecto al precio en sí, éste ha tenido diversas fluctuaciones pero todas han tendido a aumentar el precio del ácido acético, la mayor variación se llevo a cabo en 1987; la cual se pudo deber a factores inflacionarios internos que en años anteriores habian sido menores y no de demanda del mercado; esto es importante ya que ultimamente aunque la demanda del ácido acético ha aumentado está no a afectado el precio internacional (US/TON.) significativamente como se observa en la tabla 2.18 no ha variado tanto como la paridad del peso frente al dólar. Para eliminar está incon-

gruencia se tomaron los precios del ácido acético a precios constantes de 1970 y se hizo la proyección con los datos reales del valor de las importaciones también a precios constantes dando la gráfica 2.16 en la cual se muestra la proyección y las curvas límites en las que se pueden encontrarse el valor o precio del ácido acético la cual es una forma aproximada para encontrar el valor del precio del ácido acético.

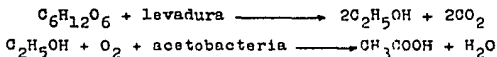
3. PROCESOS DE MANUFACTURA.

El ácido acético se fabricaba y era motivo de estudios desde tiempos muy remotos, este conocimiento fué legado a los egipcios quienes lo utilizaban en diversas formas.

En este capítulo se exponen los métodos para su manufactura clasificados por tipo de ruta química de obtención, haciendo resaltar las materias primas de partida así como las características y parámetros distintivos de cada proceso.

3.1 Obtención por fermentación.

Este método es de los más antiguos, se basa en la oxidación aeróbica del etanol producido "in situ" por fermentación de azúcares, obteniéndose vinagre (5% de ácido acético). En la industria alimentaria los diferentes tipos de vinagre se clasifican en base al alcohol de que proceden. La mayor cantidad de vinagre se obtiene a partir de sidra de manzana, una levadura convierte el azúcar en etanol y éste es oxidado a CH_3COOH por el *Bacillus Acetobacter*, *Mycodorma aceti* de Pasteur (M. Vini), *Bacterium Xylium* de Brown u otra de las numerosas bacterias usadas para este fin (1,42):



El etanol también puede convertirse a AcOH por oxidación catalítica a altas temperaturas, pero este producto sintético no puede usarse en alimentos debido a los subproductos tóxicos presentes.

Existen catalizadores que aceleran la fermentación como la procaína que se adiciona de 0.1-1.0 mg/l y acorta el tiempo de reacción a 36-48 horas. Otros factores que afectan son la temperatura y presión.

Los fermentos existen en los vinos y demás líquidos alcohólicos, como microorganismos necesitan proteínas y sales minerales para vivir y prosperar. En ausencia de estos medios no ejercen acción sobre

el alcohol puro, siendo común adicionar un fosfato alcalino y fosfato amónico como fuente de nitrógeno y reguladores del pH en el intervalo óptimo según el sustrato (43).

Existen muchos métodos para la fermentación acética del vino, algunos de ellos se resumen en la tabla 3.1 haciendo resaltar las características y datos que se consideraron como relevantes a partir de su descripción en la literatura y su análisis comparativo para los fines de este trabajo.

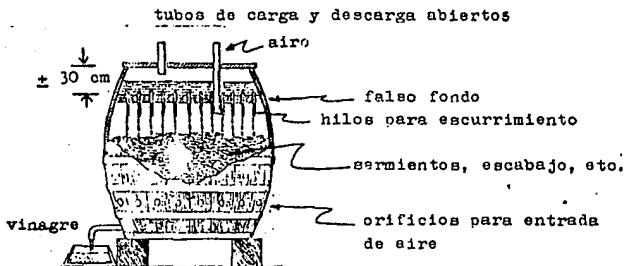


Fig. 3.1 Toneles usados en el método alemán.

Tabla 3.1 Obtención de ácido acético diluido (vinagre) por fermentación.

METODO	SUSTRATO	FERMENTO	EQUIPO	PROCESO	
Alemán	Vinos con cuerpo	<u>M. Vinii</u> <u>B. Xylium</u>	Dos toneles 3 m. alto x 1.25 m. diám. El escabejo provee un á- res sup. grande para prolifera- ción del microorganismo. El tone- l (1) se llena a la mitad el (2) totalmente Fig. 3.1 .	Uso: Francia, Holanda, Rhin. La oxi- dación es más rápida en (1). Aumen- to de acción por trasiego alterna- tivo diario. Ciclo = 14 días, T = 24°C.	2
Orleans	Vinos añrios de 1 año, ricos en mat. orgánica, 3-10% EtOH (di- lución) y tár- taro	<u>M. aceti</u> <u>B. xylium</u>	Barriles de roble (200-500 l) lavados con agua y vinagre hir- viendo, reposo 8 días. Hileras separadas a 45 cm. de altura y del suelo. Locales bajos con ventanas (aire) orientados al sur, Fig. 3.2 .	Curado inicial: 3 1/2 a 5 meses. Fer- mentación normal = 7 días, T = 25°C clarificación por filtración (Viru- tas de hays y orujo de uva). Servi- cio de barriles: 6-25 años. Produc- ción = 2 veces su volumen por año.	44
Rápido	Cualquier liq. alcoholico (4%), a veces con 4% de melazas	Idem	Similar al método alemán, pero con gran superficie del liq. expuesta al aire (1.04 m ²).	Se usa carbón vegetal (absorción de oxígeno), salvado y centeno (desa- rrollo de fermentos). Ciclo = 7 días	

CONTINUA.

ESTA TESIS HA DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

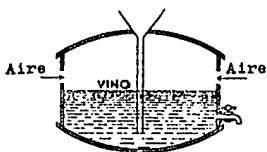


Fig. 3.2 Barriles empleados en el método Orleans.

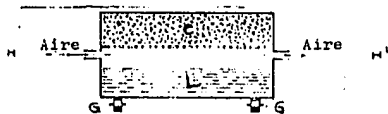


Fig. 3.3 Cuba giratoria, método Luxemburgo.

METODO	SUBSTRATO	FERMENTO	EUQUIPO	PROCESO	Ref. B.I.H.
			hilos de escurrimiento y orificios alrededor.	t = 27°C.	
Luxemburgo	General	Varios	Cubas giratorias alrededor del eje horizontal HH', apoyo: baleros G. Divididas en 2 partes por una pared perforada, plana o en espiral. Fig. 3.3.	Uso extenso. (c) contiene viruta. El líq. a tratar (L) toca periódicamente (c) bajo una corriente constante de aire. Coloreo artificial.	43
Vinagre de malta	Mosto de malta lixiviado con agua caliente, al 1% de nitrógeno. a 24°C, filtración y reposo.	levadura para fermentación.	a) pipas horizontales, grandes bocas abiertas para circulación de aire. Series de P a 70 ("field") apareadas, una llena otra sola en parte. Filtros verticales, cónicos, precapa: viruta de madera usada en tenerías o residuos prensados de vinaterías.	a) al aire libre ("fielding") inicial: primavera; ciclo: 3 meses. Trabajo diario de la pipa llena a la segunda y reemplazo de líquido a la primera. b) en locales t = 24°C. En ambos casos la oxidación se completa durante la filtración.	2

CONTINUA.

METODO	SUSTRATO	FERMENTO	EQUIPO	PROCESO	REF. BIBL.
			b) Tonales verticales (60, 115 y 230 l) con falso fondo perforado cubierto con una capa de bagazo.	c) Uso casero. La malta se pasa al cabo de 24 h. de un tonel a otro donde permanece 2 ó 3 días y después a un 3 ^o y 4 ^o tonel. Se regresa una porción al primero. La adición opcional de tártaro. Clarificación con ictiocola.	
Fermentación de celulosa	celulosa	<u>Acetivibrio</u> <u>Cellulolyti-</u> <u>coi</u> , <u>Clostridium</u> , <u>Thermocellus</u> , <u>A. Kivu</u> .	Similar al usado para el vinagre de vino. Producción de enzimas celulósicas a partir de las aguas residuales enriquecidas.	Calentamiento del cultivo 15 min. a 10°C, incubación a menor temperatura. Formación de CH ₄ , CO ₂ , H ₂ , ác. propiónico y EtOH. Parámetros: pH (fermentación = 5.6, oxidación = 6.5). Temperatura. Agente reductor suave. Producción de azúcar.	45 * 51. Incl.
Anaeróbico.	Alfalfa			Fermentación anaeróbica. Rendimiento 63-82% de AcH. Formación de bu-	

CONTINUA.

METODO	SUSTRATO	FERMENTO	EQUIPO	PROCESO	REF.
				Uratos. El propionato de sodio actúa como inhibidor.	52
Fermentación de etanol.	Soluciones alcohólicas con 1-4% de EtOH.	<u>N. acetii</u>	Fermentadores (tanques premezcladores) con 1.7 a 3.5 veces el volumen del ferm. final (provisto de un electrodo sensible al oxígeno, cuya elevación indica el final del ciclo y una conc. de ActH de 9-10%). Hecho en cascada.	Bacteria fijado en cuñas de madera. Traslado del medio a una serie de fermentadores. Recirculación de una porción del último al primero. t = 30°C (afecta 0.1-10% de la bacteria pero aumenta la fermentación). H = 4.5 .	53 57 Incl
Fermentación de metanol	a) Soluciones acuosas de FeCl ₃ (15 g/l) reguladas con K ₂ HPO ₄ y Na ₂ SO ₄ b) Idem + CO	a) <u>Pseudomonas extorquens</u> A-1338-1. b) <u>Butyribacterium methylotrophicum</u> .	a) Precultivo: Sustrato + NH ₄ Cl, MgSO ₄ ·7H ₂ O, piridoxina-HCl, biotina, tiamina-HCl, riboflavina, D-pantotenato de sodio, ác. fólico, FeSO ₄ ·7H ₂ O, ZnSO ₄ ·7H ₂ O, CuSO ₄ ·5H ₂ O y MnCl ₂ ·	a) Incubación: 6 días a 30°C con agitación. pH = 7.0 . Ciclo: 5 días adicionales. Coproductos: EtOH, acetona y formiato de metilo. b) Subproducto: butirato de sodio. Control de energía requerida y flu-	58 59

CONTINUO.

METODO	SUSTRATO	FERMENTO	EQUIPO	PROCESO	REF. BIBL.
			b) provisto de sistema de calentamiento o enfriamiento y dosificación de MeOH.	fo de metanol.	
Acidogénico.	B. fu. tostado, celulosa, pentosas y carbohidratos. Extrapolable a coque y ácidos grasos.	Bacterias acidogénicas	Barrales, toneles o fermentadores. Fermentación no esteril, no requiere agitación y es fácilmente alcanzada, durante la extracción se producen ácidos grasos y un complejo lignocelulósico.	Anaeróbico, producción de ácidos C ₂₋₆ - tratamiento con Ca(OH) ₂ y Na ₂ CO ₃ . El CH ₄ (= 25%) y sólidos pesados prod. de la fermentación (= 2.5%) inhiben la fermentación. Los disolventes de extracción n. son tóxicos en el proceso. Producción: 50% a 55% de equivalentes de AcOH por g seco.	60
	Cáscara de mandarina o naranja.	Bacterias acidogénicas acilmatadas	Fermentadores y columnas de destilación para eliminación de bacterias metanogénicas (razón: 1 día ⁻¹)	Anaeróbico. pH = 8 (naranja). Conversión en ácidos = 34% de la cáscara y 11% en celdas de bacterias, residuos sólidos = 22%. Producción:	43 61

METODO	SUBSTRATO	FERMENTO	EQUIPO	PROCESO	REF. BIBL.
				<p>MeOH = 1%, HCOOH = 7%, butírico = 6%, propiónico y otros = 3%. Metanol = 3.5% y EtOH = 3%. Sin evolución de CH₄.</p>	
Loble fermentación.	Desperdicio de paja con NH ₂ PO ₄ y (NH ₄) ₂ SO ₄ .	<u>Sacharomyces cerevisiae</u> y acetobacterias.	Chubutas de aereación, fermentadores y filtros clarificadores.	<p>Reacción inicial de desperdicios: 10 h, pH = 4.5, inoculación = 15%. Obtención de etil = 4% aprox. Clarificación. Inoculación de acetobacteria = 10%. Etanol: 3.5%, pH = 3.5 oxidación a etil = 90%.</p>	62
Alimento de ceruca.	Substrato amiláceo (celulosa, celobiosas, dextrosa); conversión a D-glucosa, D-xilosa.	<u>Monilia</u> <u>acetobutylicum</u> (ATCC 31901), <u>C. saccharolyticum</u> , <u>C. thermacetium</u> .	Contenedores de cultivo estériles, fermentadores. Control de temperatura, desinfectadores.	<p>Cultivo de <u>C. acetobutylicum</u>: aeróbico, t = 21°C, pH = 6.7. Inoculación: t = 21°C, pH = 6-6.5. Conversión de celulosa = 74% (hasta 15 g/l de etil). Con <u>C. thermacetium</u> se puede fermentar desde pH = 4.5 y una eficiencia de conversión</p>	63 a 81 incl.

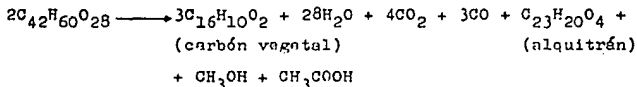
CONTINUA.

MÉTODO	SUSTRATO	FERMENTO	EQUIPO	PROCESO	REF. BIBL.
		<u>Propionibacterium acidip.</u>		de 93%.	
Vinagre de leche	leche desnatada con azúcar	levadura y <u>H. acet.</u>	tanques de almacenamiento, fermentadores, concentradores, filtros, tanques de neutralización, Columnas de destilación, etc.	Fermentaciones sucesivas con los fermentos. pH = 6-7.5 (ajustado con NH_4OH) y adición de sustrato fresco. Concentración del medio, adición de $Ca(OH)_2$. Filtración del $Ca(OAc)_2$. Liberación de AcH con H_2SO_4 y purificación por destilación.	82 83

3.2 Destilación destructiva de la madera (5, 84, 85).

3.2.1 Generalidades.

La madera está constituida esencialmente por 40% de celulosa y elevada proporción de lignina. Otros componentes minoritarios son: pentosanas (abundantes en las maderas duras), hexosanas (maderas de coníferas), taninos, resinas, colorantes, albuminoides, grasas (2-3% en maderas duras), sales, etc. Por destilación se desprende ácido acético procedente de la celulosa, metanol de la lignina y alquitrán rico en fenoles superiores o creosotas de los grupos metilo y metoxilo de la lignina; se generan además otros productos en menor cantidad, habiéndose reconocido 70 diferentes compuestos en la fase destilada. Klason refirió la descomposición al proceso químico:



En la práctica se obtiene menos carbón y agua pero más gas del indicado en esta reacción. A velocidad lenta de destilación, la cantidad de productos obtenidos depende de la naturaleza de la madera, sobre todo en la proporción de acético, así el abeto y coníferas sólo dan 2%, haya, roble y abedul 5% aproximadamente y el arraucán puede llegar a 6%, tabla 3.2.

La descomposición térmica de la madera es complicada ya que sus numerosos componentes complejos presentan diferentes temperaturas de descomposición y se disocian de diversas formas según los niveles térmicos alcanzados. Durante la destilación los productos generados no se desprenden simultánea sino sucesivamente. En el caso más frecuente (carbonización de madera seca), hasta 160-190°C la descomposición de las fibras varía poco, se elimina agua, acentuándose el amarillamiento, aparecen vapores ácidos (fórmico y acético), obteniéndose un destilado transparente. De 190 a 260°C el desprendimiento masivo es muy abundante, aumenta la proporción de destilado de ácido (descomposición de la celulosa en ácido acético, lignina en metanol) y se producen ácido pirrolidónico, alquitranes y

Tabla 3.2 Productos obtenidos de distintas maderas.

Madera de	m/100 de gases desprende- dos	% gases volátiles	Composición de los gases				Carbón	Alquit- ra	Agua y gases
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂			
Aulaga	217,3	75,18	32,97	2,23	30,36	23,16	21,9	16	59,1
Castaño	169,23	79,65	38,16	6,67	33,61	19,64	22,1	35,1	62,8
Haya	173,98	80,3	37,33	6,71	32,35	19,38	16,--	32,8	51,2
Rolón	171,5	76,28	37,3	6,52	29,9	21,02	22,--	21,--	57,--
Olmo	231,4	78,2	38,4	1,91	29,9	21,66	26,--	21,1	52,9
Álamo común	187,7	74,67	34,3	6,05	31,7	24,7	21,--	—	—
Pino marítimo	146,5	85,25	42,--	11,2	30,9	11,6	18,--	—	—
Madera antigua	220,--	76,11	37,3	9,34	28,1	21,8	25,08	76,56	54,36
Madera joven	205,6	56,81	37,86	9,73	25,05	22,2	21,23	13,9	56,06
Méjica	176,7	77,97	37,6	6,73	32,11	21,67	15,4	32,3	52,3
Maderas principales	201,--	77,71	37,09	9,91	30,06	21,23	21,--	25,8	51,2
<i>Maderas coloniales:</i>									
Dura	200,5	82,48	38,6	10,32	32,51	16,27	28,--	21,--	48,--
Auná	186,4	81,9	37,18	11,29	32,37	16,99	24,--	29,--	47,--
Tock	156,87	84,04	42,51	11,12	28,42	15,38	21,--	31,--	45,--
Maboré	143,24	81,49	38,63	10,56	31,17	17,06	19,--	35,--	46,--
Troco	191,26	82,28	40,54	9,65	31,07	16,93	22,--	36,--	42,--
Evelo	201,14	79,59	38,75	9,33	30,57	16,03	20,--	32,--	48,--

Tabla 3.3 Análisis elemental.

Madera	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno
Bulle	49,4	6,1	11,5
Haya	48,6	6,3	15,2
Abeto	49,6	6,4	41,0

disoluciones acuosas de productos volátiles; al final de este período conviene reducir el calentamiento por la exotermicidad del conjunto de reacciones que incrementan rápidamente la temperatura. Si la carbonización se detiene en esta fase se obtiene carbón vegetal rico en materias volátiles llamado "fumerón" (se desprende abundantes vapores). De 270 a 340°C continúan eliminándose abundantemente la mayoría de los productos volátiles, obteniéndose el llamado carbón rojo (70-85% C) de bajo valor comercial, durante esta etapa el destilado se enriquece en ác. acético, metanol y alquitranes insolubles. De 340 a 400°C se calienta de nuevo para proseguir la destilación, el ác. piroleñoso se enriquece en alquitranes, se obtiene carbón negro ligero de fractura brillante y comienzan a aparecer gases menos ricos en CO y CO₂ que los desprendidos en períodos anteriores. Arriba de 400°C la cantidad de destilado se reduce y la riqueza del carbón vegetal puede llegar a 96% C con 3-3.2% H₂ y 0.7-0.8% O₂.

La reacción principal del proceso se indica a 275°C no precisando calefacción adicional, el calor de reacción es suficiente para la elevación ulterior de la temperatura, dicho calor se estima en 6% del combustible de la madera; según esto, la cantidad de calor exigida para la calefacción debería quedar reducida a: 1^o calor para elevar temperatura de la madera hasta 275°C, 2^o calor necesario para evaporar la humedad de la madera, 3^o calor sensible de fase gaseosa destilada y humos de hogar y 4^o calor sensible del carbón vegetal evacuado. Cuando se usa para fines de calentamiento, el consumo medio de la leña a quemar es aproximadamente 20% del peso de madera destilada; cualquier ineficiencia aumenta este valor.

Las maderas se diferencian en caracteres físicos (densidad, estructura celular, resistencia a tratamientos mecánicos) y químicos (composición química), así las duras (roble, circe, haya, castaño, etc) son ricas en ceras y las blandas (tilo, olmo, alamo, etc) contienen mayor proporción de resinas llegándose a veces a cantidades notables que justifica el nombre de maderas resinosas (pino).

No obstante esta diversidad de especies vegetales y constitucio-

nes químicas, el análisis elemental de las diversas maderas es bastante uniforme como lo indica los datos de la tabla 3.3, mayor diferencia se observa en las pruebas de control analítico (Le beau y col.) tabla 3.4 y análisis especializados (Schwalbe y Becker) tabla 3.5 .

3.2.2 Descripción del proceso.

La madera se calcina o carboniza en grandes retortas de hierro colado en ausencia de aire. El proceso varía en detalles minoritarios como tamaño y tipo de madera usada, períodos de presecado (2 días a 18 meses) pero siempre se produce aproximadamente el mismo carbón cuantitativa y cualitativamente; el licor piroléñoso se utiliza para la obtención de ác. acético.

La madera carbonizada se enfría paulatinamente y empaqueta, los vapores producidos se enfrían con agua en un serpentín y se recogen condensados en un depósito. Los gases no condensados se utilizan como combustible y son conducidos al hogar donde se calcina la madera. El licor contenido en el depósito se deja asentar y se separa en dos capas. La capa inferior contiene alquitranes, fenoles y sobre todo creosota. La capa superior contiene agua, alcohol metílico, acetona y ác. acético en una proporción de 6 a 7%. Esta capa se somete a extracción y/o destilación (figura 3.4), separándose el ácido del metanol y el alquitrán soluble. Por destilación, primero se separa el alquitrán soluble por medio de vapor y luego el metanol, formando el ácido piroléñoso bruto. De aquí en adelante los procesos varían en detalles, algunos utilizan cal apagada para transformar el ácido acético (contenido en el ác. piroléñoso bruto) en acetato de calcio que tratado con ácido sulfurico libera el ác. acético con buen gusto y que constituye el vinagre industrial de madera. El ácido recuperado del licor piroléñoso bruto varía de 93 a 95%. El metanol crudo recuperado varía de 625 a 900 litros por cada tonelada de ác. acético producido.

Un cordón (1814 Kf.) de madera dura produce aproximadamente: 950 litros (1025 Kg.) de licor piroléñoso bruto (contenido de 6 a 7% de ácido acético, 4% de metanol crudo y acetona, 9% de alquitrán y aceite y 80% de agua), 454 Kg. de carbón y 212 m³ de combustible

Tabla 3.4 Control de calidad para maderas.

Especie	Porcentaje aportado	Humedad medida	Cedera		Extracto			Pulsos	
			Pinetas	Fal. Pulsos	Arbores	Arbo. Pulsos	Pin. Pulsos	Clas. Pulsos	Humedad
Aulaga	0,87	9,1	0,25	0,28	-1,19	3,21	17,1	19,1	23,6
Castaño	0,565	8,75	0,3	0,36	14,6	5,79	13,15	16,1	18,75
Haya	0,56	7,85	1,35	1,62	1,25	1,1	17,7	21,1	21,15
Hedera	0,55	2,53	0,2	0,31	1,73	3,5	15,6	19,5	21,1
Olivo	0,185	2,29	0,5	0,7	2,4	2,96	7,5	7,6	17,2
Aliso europeo	0,16	7,83	1,37	1,82	1,8	1,5	12,3	17,8	23,9
Pino marítimo	0,18	8,65	0,61	0,75	3,02	2,22	10,2	11,3	27,1
Sudor									
Madera antigua	0,75	8,64	1,21	1,47	3,65	0,85	10,4	19,1	31,2
Madera joven									
Reñones anuales	0,83	7,16	1,19	1,9	5,35	1,1	9,95	15,8	27,8
Próximos a la del año anterior		8,29	1,2	1,12	1,55	0,81	10,1	16,9	26,1
Medios	0,61	0,42	2,09	2,3	1,36	1,58	13,6	19,1	13,03
Bases { Principales		8,26	1,29	1,71	11,77	0,73	7,4	11,9	25,02
Socorridas		8,22	2,53	3,99	11,15	0,91	11,25	19,31	21,23

Tabla 3.5 Composición en tejidos lignificados de maderas euroceas.

Especie	Porcentaje aportado	Humedad medida	Cedera	Extracto		Pulsos Pulsos	Pulsos Pulsos	Clas. Pulsos
				Arbores	Arbo. Pulsos			
Abeto	1,21	2,03	1,1	11,18	0,67	13,78	23,17	26,63
Pino	1,21	1,71	0,12	11,65	0,21	13,1	22,98	11,06
Aliso	1,21	3,17	0,53	10,60	0,29	13,78	19,52	11,93
Aliso	1,29	2,17	0,68	10,6	23,99	1,61	24,17	11,95
Aliso	1,9	1,3	0,6	10,01	1,94	5,1	26,23	1,97
Aliso	1,9	2,66	0,31	22,51	1,36	2,63	17,1	17,36
Haya	1,11	2,13	1,41	11,3	1,19	3,13	20,3	12,27
Haya	1,78	0,79	0,26	21,79	17,79	1,16	22,69	15,11
Fresno	1,36	2,21	0,83	23,68	19,29	5,79	26,01	10,31
Sauce	1,17	2,04	0,83	23,31	16,73	1,95	21,79	12,91
Aliso	1,69	2,83	0,19	22,91	18,99	3,65	21,57	12,91

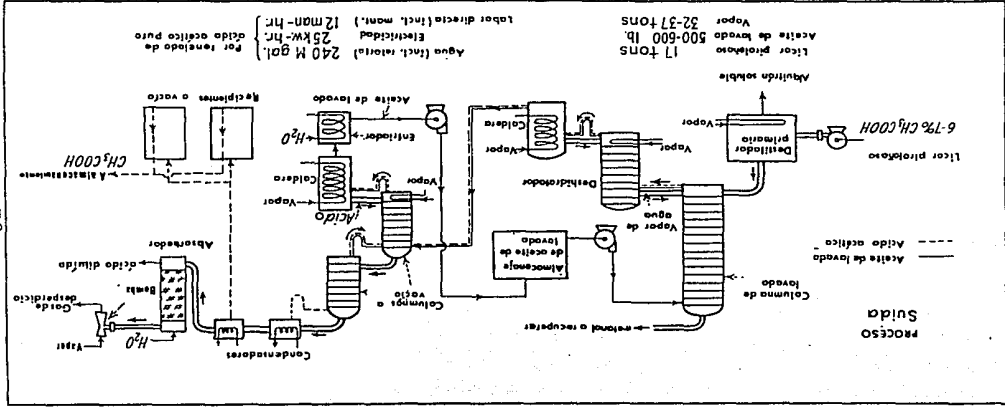


Fig. 50. Combinación de licor a partir de licor pirótico.

gaseoso (53% de CO_2 , 27% de CO y 15% de metano, con un valor de calentamiento promedio de 2225 a 2670 Kcal/m³) (33,44). La carbonización de diversas partes de árboles de madera dura dan resultados parecidos, estimándose como término medio 25-30% de carbón vegetal, 10-25% gases, 4-6% alquitrán y 5-6% ác. acético. En las maderas resinosas el rendimiento varía extraordinariamente con los porcentajes en resina de los tejidos (tronco, ramas, etc.) y la cantidad de alquitrán beneficiado puede llegar a 12%. Normalmente la madera no es uniforme y los productos formados dependen del tamaño y partes destiladas, habiendo posibilidad de que algunos de los productos originales sufran cambios ulteriores antes de ser eliminados de la zona de reacción, de aquí que los productos finales no den mucha luz sobre el mecanismo del proceso en sí.

3.3 Rutas sintéticas.

Las tres mayores rutas competitivas en la producción de ácido acético, contempladas en la figura 3.5 son:

- 1.- La oxidación directa de n-butano o hidrocarburos.
- 2.- La oxidación primaria de etileno en dos pasos, primero de etileno a acetaldehído, entonces el acetaldehído es convertido a ácido acético, pero también es practicado en una mayor extensión en tres pasos: de etileno por hidrólisis a etanol, entonces el etanol sufre una oxidación y pasa a acetaldehído y de acetaldehído a ácido acético.
- 3.- La carboxilación de metanol.

Las condiciones generales y comparaciones pertinentes a todas las rutas (reactivos adicionales, servicios, equipo, etc).

varían considerablemente entre los diferentes procesos comerciales. La estequiometría de las rutas principales se indica en la tabla 3.6 .

3.4 Oxidación de acetaldehído (1,25).

El proceso comercial se realiza en fase líquida a 50-30°C y 1-6 atm, la reacción es catalizada por 0.1-0.5% de acetato de manganeso II. El acetato de cobalto II se usa cuando se desea anhídrido

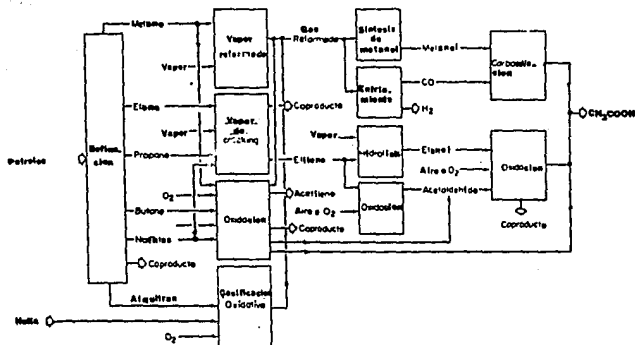
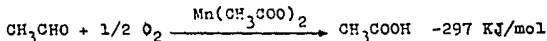


Fig. 3.5 Rutas sintéticas para producción de ác. acético.

Tabla 3.4 Estequiometría de las rutas principales.

RUTA	ESTEQUIOMETRIA
Carboxilación de metanol	$3/4 \text{ CH}_4 + 1/4 \text{ CO}_2 + 1/2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 2 \text{ H}_2$
	$\text{CO} + 2 \text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$
	$1/4 \text{ CH}_4 + 3/4 \text{ CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 1/2 \text{ H}_2\text{O}$
	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$
Oxidación de acetaldehído	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
	$\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}$
	$\text{CH}_3\text{CHO} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$
Oxidación de butano	$1/2 \text{ C}_4\text{H}_{10} + 3/4 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + 1/2 \text{ H}_2\text{O}$

acético como coproducto, cuando el oxidante es oxígeno se utilizan altas temperaturas y bajas presiones, con aire se usan bajas temperaturas y altas presiones, en este caso al usar $Mn(OAc)_2$ como catalizador la selectividad es de 95-98%, las pérdidas de acetaldehído se deben principalmente a su conversión en óxidos de carbono y en menor cantidad acetato de metilo:



La trayectoria de la reacción revela una concentración apreciable de ác. peroxiacético (ác. peracético) y monoperacetato-acetaldehído, los cuales conjuntamente con acetaldehído y el ión metálico trivalente (84), forman un complejo intermediario.

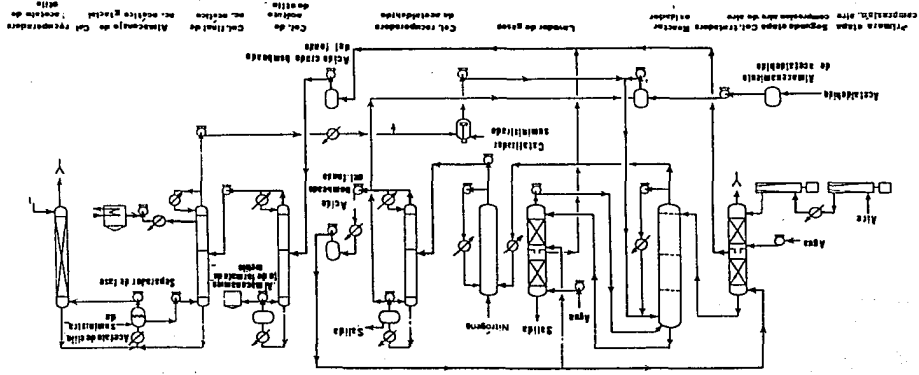
El complejo cúprico no cataliza la reacción pero favorece la descomposición del monoperoxiacetato-acetaldehído. El ác. peracético puede prepararse ya sea en fase líquida o vapor (86) y utilizarse como agente oxidante, recuperándose como subproducto en la producción de ácido acético (85). El acetato cúprico causa la formación de anhídrido acético, lo cual aumenta la corrosión en el reactor y en el sistema de purificación (77).

La explosividad de la mezcla se evita manteniendo la concentración de oxígeno abajo de 10% y condiciones suaves de temperatura y presión. Esto requiere una conversión mínima de oxígeno de 65%. Cuando se usa aire estas condiciones se alcanzan fácilmente, cuando se usa oxígeno se acostumbra extinguir la mezcla de reacción mezclándola con nitrógeno o aire, asegurándose la no inflamabilidad.

La conversión de oxígeno puede llegar a 99% por dilución con nitrógeno (5-10% del oxígeno alimentado). La cinética de reactores tipo tanque agitado y oxidación con oxígeno o con aire del acetaldehído son modelos conocidos (88), que describen la operación de los procesos comerciales (89, 90).

La figura 3.6 muestra un diagrama del proceso típico para la oxidación del acetaldehído con aire. Un gasto grande del líquido de enfriamiento aunado a múltiples inyecciones de aire en flujo ascen-

Fig. 3.6. Esquema de un sistema de acetilación con aire.



dente, además del control de la temperatura de reacción, evitan una oxidación excesiva. La recirculación de acetaldehído, agua y catalizador se controla para mantener una concentración de 5-15% de acetaldehído en la mezcla de reacción.

El producto de reacción se destila y los gases, incluyendo acetaldehído que no reaccionó, acetato de metilo, acetona, óxidos de carbono y nitrógeno, son removidos en el lavador con agua. La mezcla de agua de lavados y producto líquido del reactor se calienta manteniendo una concentración máxima permisible de peróxidos de 300 ppm. El acetaldehído que no reaccionó se recupera antes de secar el ácido crudo, obteniéndose finalmente ácido acético glacial; las principales impurezas son formaldehído y ácido fórmico.

Si el acetaldehído alimentado es obtenido de etileno, a menudo contiene trazas de óxido de etileno, el cual es transformado en diacetato de etilén glicol que tiende a concentrarse en los residuos de las torres de destilación.

En la columna final de ácido acético éste se descompone lentamente dando trazas de acetato. En fase líquida la reacción se cataliza con una mezcla de acetato de cobalto y cromo en ácido acético. La alimentación al reactor muestra una relación de 11 moles de EtOH/89 moles de acetaldehído. El rendimiento de producción del ácido acético es de 95% (33). En otra versión del proceso, se usan dos etapas, la primera es una deshidrogenación de alcohol y la segunda una fraccionación intermitente de la cual el acetaldehído es liberado continuamente a la unidad de oxidación donde se forma el ácido acético. El alcohol que no reaccionó y el subproducto acetato de etilo se separan y el EtOH se recicla.

Además de los catalizadores expuestos existen otros así como mezclas de ellos con otros metales, p.ej: los acetatos de Mn-Ce (3-10:1) o Mn-Ce-Cu (3-10:1:0.1-0.3). Así una mezcla de acetatos 5:1 de Mn-Ce diluida en ácido acético (240-400 ppm. de Mn) se alimenta continuamente al reactor con 200 g/h de MeCHO y 98 g/h de O₂ a 60°C con un tiempo de residencia de aproximadamente 1 hora dando 277.63 g/h de AcOH y 1.40 g/h de CO₂ contra 3.10 g/h de CO₂ cuando se usa Ce

(91). La oxidación de aldehídos alifáticos a ácidos carboxílicos, usando como disolvente el mismo u otro ácido carboxílico es catalizada por mezclas de acetatos de Mn y Cu disueltas en el ácido carboxílico, por ejemplo la mezcla de $Mn(OAc)_2-Cu(OAc)_2$ hace más efectiva la catálisis que cualquiera de las dos sales o los elementos insolubles. La oxidación incluye acetaldehído (AcH), propionaldehído, valeraldehído, heptanal, nonanal (92).

Se ha informado el uso de un catalizador de fórmula: $Mo_{12}^{PO.1-3} Cu_{0.01-2} V_{0.1-3} M'_{0.1-3} O_{1-3} x$ ($M = K, Rb, Cs, Tl, M' = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Nb, Ti, Zr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Al, Ge, Sn, Pb, As, Bi, Te, Ce, Th, U, Sb, x =$ números que satisfaga los requerimientos de la valencia). Así, el MeCHO se oxida con aire a presión atmosférica y $\sim 330^\circ C$ en presencia de $Mo_{12}^{P1.33} Cs_{1.5} Cu_{0.25} V_{0.25} Ba_{0.1} O_x$ como catalizador, con una duración de cada serie de 2.5 horas y un tiempo de contacto de 3-4 segundos, dando 99% de producción de MeCHO con una eficiencia de conversión por paso de 32.3% de $MeCO_2H$ (93). El oxígeno se fija al catalizador mediante el caso del aire a través de él (94,95).

3.4.1 Proceso Hoechst (96).

Este proceso se informa caracterizado por alto rendimiento, costos bajos de operación y de inversión. Utiliza oxígeno y el catalizador se recicla sin pérdidas ni tratamiento. El producto final de alta pureza se obtiene destilando el AcOH crudo en tres columnas a presión atmosférica y no se obtienen subproductos fig. 3.7.

El acetaldehído se oxida en presencia de un catalizador conteniendo acetato de manganeso, a presiones sobre los y una temperatura de aproximadamente $60^\circ C$. El calor de reacción es removido por un sistema de enfriamiento. En la primera columna se seora el ác. acético crudo de los componentes de bajo punto de ebullición. La segunda columna recupera el AcOH residual arrastrado por los componentes ligeros, lo separa por el fondo y lo recicla al reactor. Los ligeros se separan por domo y se envían al quemador.

El producto final se destila por domo de la tercera columna y el

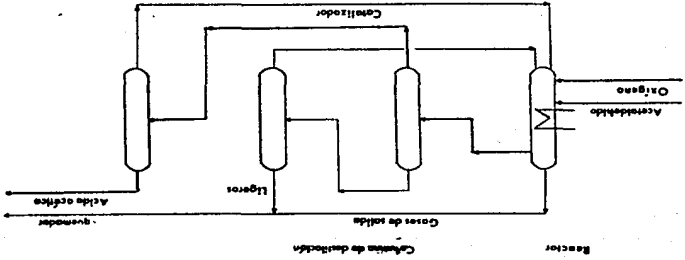


Fig. 2-7 Proceso hoechst para obtención de ác. acético.

catalizador contenido en la corriente del fondo se envía directamente al reactor.

3.5 Otros compuestos.

Entre otras substancias susceptibles de producir ác. acético por oxidación, estan los subproductos de la limpieza oxidativa de: α -diones, α -hidroxi cetonas y ácidos α -hidroxi o α -ceto carboxílicos, los cuales dan los correspondientes aldehídos, cetonas y ácidos. El tratamiento se lleva a cabo con $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ en solución de MeCN/AcOH a temperatura ambiente (97).

El AcOH se obtiene por oxidación de metilcetonas en fase líquida, la oxidación se realiza con N_2O_4 , a $10-20^\circ\text{C}$, por 4 horas, p. ej: la Me_2CO da 90.1% de AcOH , de la MeCOEt se obtiene AcOH y EtCO_2H , la pinacolona da $\text{Me}_3\text{CCO}_2\text{H}$ (98).

Los acetatos alquílicos son otra fuente de ácido acético, por ejemplo: la oxidación de AcOEt (más rápida que la del EtCHMeOAc) ocurre a 130°C , dando 90% de AcOH . El HCO_2H inhibe esta oxidación y la concentración del éster reactivo decrece con el aumento del largo de la cadena alquílica y ramificaciones (99). La oxidación del acetato de *sec*-butilo en fase líquida con aire u oxígeno ocurre a $150-190^\circ\text{C}$ en presencia de 1-300 ppm de iones de cobalto. Así, para 12.89 Kg de $\text{MeCH}_2\text{EtOAc}$, contenidos en una corriente portadora de 14.26 Kg/h (con una composición de 64.1% de $\text{MeCH}_2\text{EtOAc}$, 13.2% de MeCOEt-EtOAc , 10.3% de MeOAc , 7.4% de H_2O , etc), se utilizó como catalizador una solución de $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en AcOH al 30%, 170°C y 13 bars, la composición de la mezcla producto fué: 50% de AcOH , 27.4% de $\text{MeCH}_2\text{EtOAc}$, 7.8% de MeCOEt-EtOAc , 4.4% de MeOAc , 5.7% de H_2O , 4.6% de HCO_2H , 0.9% de EtCO_2H y 2.2% de otros.

El cloroetano también se oxida con oxígeno sobre un catalizador de Pd (por ejemplo PdCl_2 en H_2O a $100-250^\circ\text{C}$, sobre un soporte de SiO_2). Así, en la oxidación de una mezcla que contiene 0.71% mol de cloroetano ($3000 \text{ cm}^3/\text{hora}$), con 0.29% mol de O_2 y 40 g de catalizador, se obtiene 90% en mol de AcOH . Este proceso en particular se llevó a cabo por 10 horas a 160°C .

3.6 Oxidación de parafinas (1, 25, 33).

La química de la oxidación de parafinas en fase líquida presenta formidables problemas experimentales, el principal es el desconocimiento de la totalidad de las reacciones involucradas y su difícil resolución bajo control; existen sin embargo estudios (100), que incluyen modelos matemáticos para predecir la secuencia de productos, efectos de cambios de operación y control de la reacción global.

La oxidación directa de hidrocarburos produce ácido acético con numerosos subproductos. La selección de la materia prima, condiciones de oxidación y productos a obtener depende de las necesidades del mercado y la economía del proceso, en general la tendencia es a minimizar los subproductos menos comerciales como: ác. fórmico, metil-etil-cetona, acetato de etilo, acetona y acetaldéhidido, sin dejar de satisfacer su demanda. La localización de la planta es determinada grandemente por la disponibilidad de la materia prima y los costos elevados de su transporte.

Los procesos vigentes usan aire más bien que oxígeno y la reacción se lleva a cabo por tres vías: 1) en fase vapor no catalizada, a 350-400°C y 10-15 atm. 2) fase líquida no catalizada, 160-180°C y 45-55 atm para butano (30-40 atm para naftas) y 3) en fase líquida homogénea catalizada, a las mismas condiciones que 2). Los catalizadores son principalmente sales orgánicas solubles de cobalto y/o manganeso, con níquel, cromo, bismuto, vanadio y otros metales multivalentes. Las sales alcalinas se usan para modificar las reacciones en fase líquida, los compuestos sulfurados inhiben la formación de coque en la fase vapor.

La composición de la mezcla de productos se controla hasta cierto grado por la temperatura de reacción, diluyentes de presión, conversión de hidrocarburos y recirculación selectiva de algunos productos de la reacción. Por ejemplo el uso de agua como diluyente modifica la trayectoria de la reacción y limita la formación de ésteres por hidrólisis, incrementando la producción de ácidos y alcoholes.

Las conversiones por paso altas de oxígeno solo son deseables, si se mantiene una atmósfera no explosiva. El ácido acético comercial contiene 99.8% del mismo como máximo, es difícil la producción de ACOH 100% puro, ya que la eliminación de subproductos e impurezas es la que lleva la carga económica del proceso. Una alternativa de solución para la remoción final de las impurezas oxidables a nivel de especificaciones consiste en inyectar permanganato de potasio en solución con ácido acético, fig. 3.9 (101,102,103).

El etano (2.5 ml/min) se oxida en fase gaseosa a 350°C con aire (12.5 ml/min) y 6.6 ml/min de HCl en presencia de $AgMn_2O_4$ (250-500 μ m) en un reactor tubular (10 cm x 6.3 mm de diámetro) de lecho fijo, el catalizador fué tratado con ácido clorhídrico gaseoso y calentado a 300°C por una hora. El C_2H_6 se convierte con 42% de selectividad a ACH y 15% a ACOH (104).

La tabla 3.6 presenta la distribución de productos recuperados en la oxidación de propano y butano con diferentes catalizadores. La figura 3.9 muestra el diagrama simplificado del equipo mayor en la oxidación en fase líquida de n-butano. El reactor recibe la alimentación de hidrocarburos frescos, aire y una corriente de circulación de hidrocarburos no convertidos, que contiene una cantidad de productos de oxidación volátiles. La mezcla de reacción se enfría y se separa en una fase gaseosa rica en hidrocarburos y otra acuosa. La primera se lava por absorción en aceite y un adsorbente (carbón activado de madera), el hidrocarburo remanente y se recupera o incinera en un horno antes de descargar el nitrógeno y óxidos de carbono a la atmósfera sin peligro. Los hidrocarburos líquidos sin reaccionar y el aceite de absorción son recirculados al reactor. El ácido acético se recupera de la fase acuosa del separador primario donde su concentración alcanza 10 a 45%, dependiendo de los subproductos del proceso y disolventes empleados.

Los peróxidos residuales se descomponen por calentamiento y/o catalizadores antes de la fraccionación para evitar descomposiciones indeseables. Los catalizadores y el alto punto de ebullición del disolvente hacen relativamente fácil su separación. En algunos casos el uso de ésteres para remoción azetrónica de agua y otros produc-

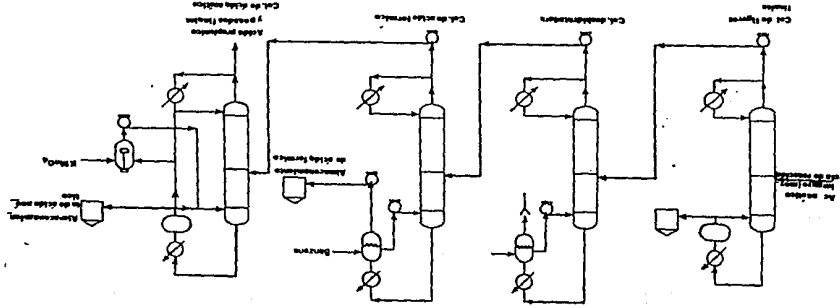


Fig. 3B Purificación final del ac. acético.

Tabla 3.6 Productos de la oxidación de hidrocarburos ^a.

Hidrocarburo	Propano ^b	Butano	Butano	Butano
Presión (atm)	20	55	55	60
Temperatura (°C)	281	171-178	171-178	180
Catalizador	(ninguno)	cobalto	manganeso	(si)
	(%)	Distribución molal	Distribución molal	(%)
Metanol	↑	10	9	↑
Etanol	23.3	10	15	↑
Propanol	↓	--	--	↓
Formaldehido	21.8	--	--	22
Acetaldehido	↓	2	3	↓
Acetona	4.3	1	3	↓
Metil etil cetona	---	1	3	↓
Acido fórmico	↑	10	48	4
Acido acético	17.0	100	100	57
Acido propiónico	↓	---	---	---
Otros	---	trazas	1+	↑
CO	17.1	---	---	17
CO ₂	16.0	---	---	↓
Total	100.0	134	132	100.0

^a Incluye ésteres de los ácidos y alcoholes.

^b Aplicación comercial.

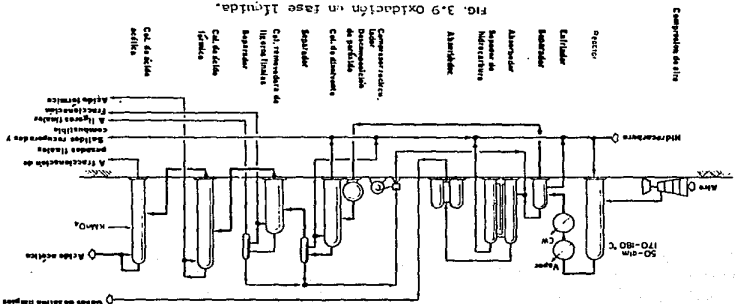


FIG. 3-9 Oxidación en fase líquida.

Comprimido de fin

tos ligeros finales se realiza o junto con acetato de etilo que es recirculado por la sección de fraccionación de los productos ligeros finales u otro agente azeotrópico, como el éter isononílico.

La oxidación catalítica de n-butano en fase líquida la introdujo Celanese en 1952 (Pamoa, Texas) posteriormente se operaron plantas similares por The Distillers Co. Ltd., Chemische Werke Muelh y en la Unión Soviética. Como las naftas son más accesibles que el butano y su oxidación puede ser efectiva a bajas temperaturas y presiones, los procesos son similares, no obstante que el producto de la descomposición de la naftas es más complejo y la separación del ácido más costosa (figura 3.10). El butano se disuelve en ácido acético con el catalizador homogéneo adecuado, por ejemplo: cobalto, cromo, vanadio o tungsteno en forma de acetatos, burbujeado con aire a una presión cercana al valor crítico. Las sales que constituyen el acero inoxidable son bastante efectivos como catalizadores para la oxidación. Algunos procesos operan con envenenamiento de catalizadores homogéneos (195). Las temperaturas son de 75-100°C y presiones de 10-54 atm. Los constituyentes de bajo punto de ebullición son el acetato de etilo, metil etil cetona y metil vinil cetona junto con trazas de acetaldehído y ésteres. Las substancias con punto de ebullición alto que están en medio acuoso son principalmente ácidos, por ejemplo: ácido fórmico, acético, propiónico, acrílico y butírico. Los ácidos fórmico y acético pueden ser destilados fácilmente y luego eliminar el agua, los ácidos propiónico y butírico son usualmente contaminados por el ácido acrílico, el cual tiene un punto de ebullición un grado más alto que el ácido propiónico. Los componentes presentes en bajas concentraciones incluyen diacetatos, acetil acetonas, acetolactonas, butirolactonas y substancias con alto punto de ebullición. El ácido succínico también se encuentra en la mezcla, no es necesario separarlo ya que éste cristaliza en una mezcla de punto de ebullición alto (195).

Los acetales aún en bajas concentraciones imparten color amarillo brillante al ác. acético, pueden oxidarse a AcO^\ominus con H_2O_2 a baja temperatura, con tetra-acetato de plomo, O_3 , etc. o bien reducirse a 2,3-butanediol por hidrogenación. La oxidación de butano en fase gaseosa en presencia de pentóxido de vanadio forma algo de a-

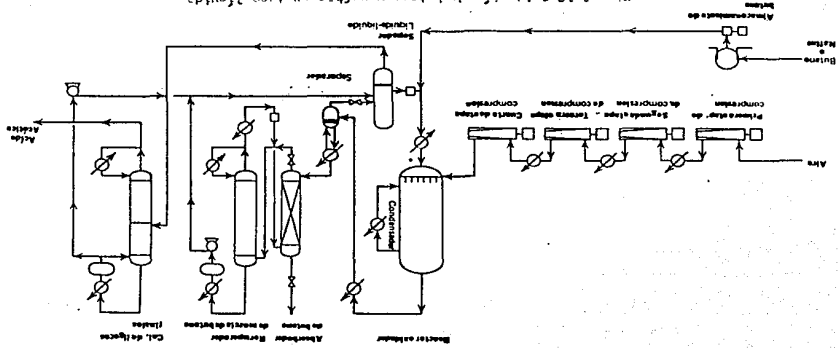


Fig. 3.10 Oxidación de butano y naphtha en fase líquida.

cetaldehído, ácido acético y en mayor cantidad anhídrido maléico (109). Si el catalizador se reduce a tetróxido de vanadio, el ácido acético producido es el producto mayoritario, los óxidos de fósforo y molibdeno son superiores al V_2O_4 (106). Así una mezcla de butano-aire-vapor a 269-274°C da 43% de ácido acético, 10% de ácido maléico y conversión total de oxígeno. El ác. maléico se separa por cristalización (106) y el ác. acético se concentrado y purificado por métodos convencionales. Cuando se usan catalizadores a base de ácido molibdovanadofosfórico con sales de cesio y 0.01-0.3% de sales de cobre, se opera a 360°C en oxígeno (107).

La mezcla de óxidos de vanadio, molibdeno y cromo con $K_2O-P_2O_5-Ag_2O$ como promotor, se usa cuando el butano está mezclado con hidrocarburos insaturados, aunque produce más anhídrido maléico (108). En la oxidación de butano se informan catalizadores como el ácido heterocromolimbídico con menor cantidad de Mo y reemplazo del mismo por W , V , Ta o Hb ; el heteroátomo central puede ser: B , Al , Ga , Si , Ge , Sn , P , As , Sb , Bi , Se , Te , I , Nb , Pd , Pt , Ce o Th y Ti o Zn como ligandos de transición. La mezcla de $Co(OAc)_3-Co(OAc)_n$ a 70-150°C produce $AcOH$ y trazas de $EtCO_2H$ y $PrCO_2H$ (109,110). Un catalizador de fórmula $H_6(P_2Mo_{19}O_{62})$ a 27°C da $AcOH$, ácido maléico y trazas de $MeCHO$, $CH_2=CHCOH$ y HCO_2H , a partir de una mezcla de butano y buteno.

El butano da una mezcla de anhídrido maléico, ác. acético y ác. acrílico con dodecamolibdofosfato de Cr , K , Fe , Sb , Bi , Zr o Ce a 300°C por 4-5 horas en corriente de oxígeno (111).

Los hidrocarburos superiores al butano, producen compuestos tales como butirrolactonas, tetrahidrofurano y substancialmente grandes cantidades de ácidos dibásicos C_{2-6} bajo condiciones de operación similares a las del butano. El ácido maléico se forma probablemente por descarboxilación. El ácido oxálico causa la precipitación del ión cobalto en el reactor, la adición de iones calcio a la solución los redissuelve y la insolubilidad del oxalato de calcio permite filtrarlo de la mezcla de reacción (1,112).

El $AcOH$ se produce por oxidación en fase líquida de materia pri-

ma conteniendo parafinas de C_{5-3} , a $70-150^{\circ}C$ en presencia de Co como catalizador. Por ejemplo la oxidación de octano con O_2 en presencia de $Co(OAc)_2/MeCOEt$ en AcH a $300-400$ mmHg y $110^{\circ}C$ por 22 horas da 26% de AcOH (113). La adición de $n-C_5H_{12}$ sobre un ácido carboxílico afecta la producción de AcOH, esta se lleva a cabo a $150-170^{\circ}C$ y 50 Kg/cm², la producción del ácido y residuos alquitranados se incrementa con la temperatura (114) y decrece con el aumento de la concentración de $n-C_5H_{12}$ en la alimentación (115). Los iones de Mn incrementan la producción de HCO_2H y disminuyen la de AcOH y $EtCO_2H$ en la oxidación de n -pentano con aire a $165^{\circ}C$ y 5.06 MPa. Los iones de Fe, Ni y Co incrementan la producción de AcOH grandemente y disminuyen el HCO_2H y $EtCO_2H$. Los iones de Cr incrementan el AcOH y $EtCO_2H$ y disminuyen significativamente la producción de HCO_2H (116).

Un ejemplo es la oxidación de n -pentano y hexano con aire, catalizada por $Mn(OAc)_2$ (30-50% en solución acuosa) lo cual incrementa la producción y selectividad de AcOH y minimiza la producción de Me_2CO (117).

3.6.1 Proceso BP Chemicals Int. Ltd. (119).

Se aplica para la obtención de AcOH por oxidación en fase líquida con aire, de naftas ligeras C_{5-7} . La oxidación da una variedad de productos, pero estos pueden recircularse y ser oxidados a extinción. El residuo líquido de alto p. eb. puede quemarse para producir vapor. Dependiendo de las condiciones, materia prima y operación del proceso, se recuperan de 7.35-11.75 toneladas de co-productos (ácido fórmico, ácido bromónico y acetona) por tonelada de ácido acético. La oxidación es extremadamente exotérmica, toma lugar en un reactor de acero inoxidable operado a una temperatura de $170-200^{\circ}C$ y una presión de aproximadamente 50 Kg/cm². Los gases de desperdicio del reactor son enfriados en etapas y el condensado obtenido es retornado al reactor, fig. 3.11.

La mezcla líquida de reacción comprende una mezcla compleja de ácidos orgánicos, agua e intermedios parcialmente oxidados. Esta es procesada en una serie de columnas de destilación esencialmente para eliminar productos intermedios, residuos de alto p. eb.,

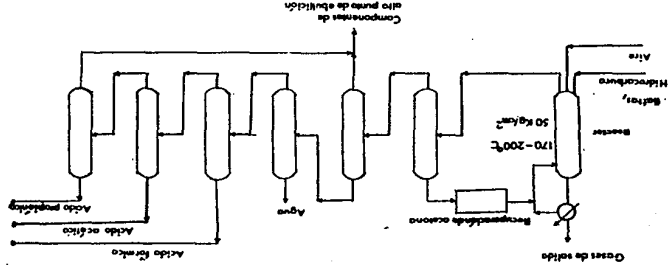


Fig. 3.11 Oxidación de nitrilos líquidos en fase líquida.

Proceso: BF Chemicals Int. Ltd.

agua y separación de ácidos. La acetona se extrae opcionalmente de la corriente de circulación intermedia en una pequeña unidad adicional. Todos los productos obtenidos son de alta pureza y adecuados para todos los usos comerciales incluyendo, alimentos y productos agrícolas. Una característica del proceso es la aplicación de técnicas de conservación de energía. Así el calor de reacción se usa para generar vapor y la expansión de los gases de salida a alta presión se usa para generar energía eléctrica (turbinas) y enfriar el proceso.

3.7 Oxidación de alquenos.

La crisis mundial de combustibles en los 70's generó el desarrollo de rutas químicas adicionales para la producción de ácido acético y procedimientos de operación de consumo energético bajo. Desde entonces el acetaldehído se prepara usualmente por oxidación de etileno y el ácido acético, por oxidación de éste en fase gaseosa con vapor de agua a 250°C, 46% de conversión y 92% de selectividad (119). La oxidación de etileno se cataliza típicamente con paladio (120,121), ya sea solo o combinado con V_2O_5 , éste aumenta la selectividad (119). En fase vapor el etileno se oxida con O_2 en presencia de H_2O (5) (5:1:4 respectivamente) a 5 atm, 130-250°C y Pd/ZnO- Al_2O_3 (0.5%/24-76%) previamente tratado por 1 hora a 200°C con aire húmedo conteniendo SO_2 . El efuente gaseoso muestra 34% de conversión del O_2 con una selectividad de C_2H_4 a $AcOH$ de 33%, a acetato de vinilo de 22% y a CO_2 de 45% comparada con 19, 0 y 11% respectivamente de una reacción similar conducida a 7 atm y 130°C. En ambos casos no se detectó acetaldehído (122,123).

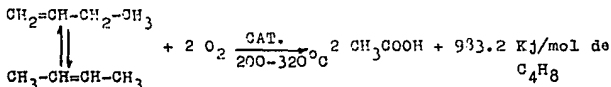
Para la oxidación de etileno en fase líquida se usa cloruro de paladio y otros compuestos del mismo en presencia de sulfatos (124), éstos mejoran la actividad del paladio y la selectividad de la oxidación del etileno hacia ácido acético, la cual se observa del orden de 85%. En ausencia de SO_4^{2-} , casi todo el etileno fué quemado a dióxido de carbono (125).

El propileno puede oxidarse a alta temperatura a ácido acético, acroleína y otros compuestos que producen cantidades significativas de co-productos (126,127). La mezcla de V_2O_5/WO_3 con SnO_2 (128) u

óxido de molibdeno (129), favorece la catálisis. El ácido acético se separa directamente de los gases crudos absorbiéndolo en ftalato de dietilo a 65-70°C y desorción con nitrógeno a 90°C (130). El catalizador de $V_2O_5/VOC1_3/SiO_2$ impregnado con el complejo acuoso de oxalato de vanadio tiene alta actividad en la oxidación parcial de propileno y alta selectividad a AcOH (131). Cuando se usa BN o boratos de Ta, Mo o Zr como catalizador la oxidación del propileno se lleva a cabo a 40 atm y 70°C, la selectividad de la reacción a AcOH es de 96% vía AcH.

En la oxidación de propileno la adición de vapor de agua incrementa su conversión a Me_2CO y AcOH (160-250°C, en presencia de una mezcla de óxidos de Sn-Mo-Fe como catalizador). El incremento en la presión parcial del propileno disminuye su conversión a AcOH. La adición de oxígeno en la oxidación parcial no afecta la formación de Me_2CO e incrementa la selectividad hacia AcOH y CO_2 (132,133). El contacto de una mezcla de propileno-oxígeno-vapor (1:11:3) con el catalizador es del orden de 2 segundos (134). Otros catalizadores usados son Mo/SiO_2 y Ag, p. ej. una mezcla de propileno, oxígeno y AcOH (1-4:1:1) a 75-92°C da una conversión a AcH de 24.7-35.7% (esta conversión depende de la velocidad de alimentación), obteniéndose 0.11-0.18 Kg de óxido de propileno y 0.68-1.03 Kg de AcOH por Kg de AcH convertido (135).

El buteno es una materia prima atractiva para la manufactura de ácido acético porque el equilibrio modificable entre el 1 y el 2-buteno no afecta las condiciones de la reacción, ya que éstas son inferiores, pudiendo usarse una mezcla de los isómeros (136):



Además su suministro se halla garantizado ya que se puede obtener por numerosas rutas, p. ej: tan solo con el buteno obtenido de las naftas pesadas o del "gas oil" en E.U.A. se abastecería una planta de AcOH con producción de 50 millones de Kg/año. Los catalizadores utilizados son óxidos de vanadio, antimonio y por lo menos uno

de los óxidos de Bi, Ti, Nb, Co, Nd, Sm, Zn, Zr o Cr y opcionalmente Al, Fe o Sn, lográndose conversiones de 74.6-99.3% con selectividades de 23.2-58.2% hacia ácido acético (137). La superficie específica varía de 20-200 m²/g. En fase vapor la mezcla de óxidos de titanio-vanadio puros producen directamente anhídrido maléico, el catalizador de V₂O₅-MoO₃ da la máxima selectividad a anhídrido acético a 420°C y 1 atm (138).

El V₂O₅/Al₂O₃ conduce a una mezcla de ácidos, aldehidos y cetonas. La combinación de óxidos proporciona una alta selectividad a ácido acético, así la oxidación en fase vapor de una mezcla de 1-buteno, cis y trans 2-buteno e isobuteno, sobre un catalizador conteniendo una mezcla de óxidos de V, Sb y Sm a 225°C, da una conversión de buteno = 99.3% con 33.5% de selectividad a AcOH y 5.7% de selectividad a MeCHO (139). El exceso de oxígeno garantiza la completa conversión del buteno. La adición de 30-50% en volumen de vapor de agua mejora la selectividad hacia ácido acético, disminuye la velocidad de reacción y aumenta las posibilidades de corrosión del equipo.

Para mantener el flujo a través de sistemas de catalizadores en lecho fijo, normalmente se requiere de 2-5 atm. y velocidades de 1300-3600/hora, el rendimiento de ácido acético es aproximadamente 200 g/l de catalizador por cada hora y la conversión del buteno está entre 60-90% (140). Los co-productos son en su mayor parte: ác. fórmico y ác. maléico, menor cantidad de ác. propiónico, ác. acrílico y formaldehído, cantidades mínimas de: isocrotonol, acetona, acetato de butilo, sac-batanol, óxidos de carbono y trazas de acetaldehído. El problema de separación es similar al que se tiene en la purificación y aislamiento del AcOH obtenido por oxidación de butano en fase líquida. El isobutileno solamente produce una mol de ácido acético por oxidación. La acetona y metil-etil-cetona pueden oxidarse eficientemente por otras técnicas.

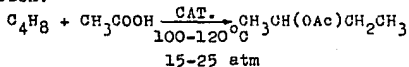
Una alternativa de la oxidación directa de butenos es su conversión primero en éster acético seguida por la oxidación. El procedimiento típico consiste en adicionar AcOH al buteno en presencia de

silicatos o resinas intercambiadoras, para obtener acetato de sec-butilo (el 80% del buteno reacciona en 1-1.1 horas). La oxidación exotérmica del 2-BuOAc se efectúa con aire a 180-220°C y 4-7 atm con una conversión a AcOH de 30-50%. La selectividad de n-buteno a ácido acético es de aproximadamente de 57.6%, el rendimiento de AcOH basado en el buteno es 43.2% en mol (141). La corrosión en la etapa de oxidación es un problema serio y la eficiencia de recuperación del calor de reacción es crucial en la economía del proceso. La separación y rentabilidad del ác. fórmico producido hacen al proceso más atractivo. El acetato de ter-butilo retarda la operación del proceso y se acumula como disolvente en el reactor (difícil de oxidar).

La materia prima se seca por destilación azeotrópica, después de la oxidación el agua se elimina por destilación, la metil-etil-cetona, acetaldehído, acetato de sec-butilo y algo de AcOH se recirculan al reactor de oxidación. El residuo orgánico y el ácido se redestilan para proporcionar ácido acético glacial. Los alquenos también se oxidan sobre mezclas de carboxilatos de cobalto y compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas) a 70-150°C y 5-50 atm dando productos del tipo $\text{Me}(\text{CH}_2)_n\text{COR}$ ($n = 0,1$; $R = \text{H}, \text{OH}, \text{alquil}$). Por ejemplo una mezcla de cis y trans-2-buteno se oxida en ácido acético con MeCHO y $\text{Co}(\text{OAc})_2$ a 90°C y 35 atm, para dar AcOH , $\text{MeCH}(\text{OAc})\text{CH}(\text{OH})\text{Me}$, $\text{MeCH}(\text{OAc})\text{CH}(\text{OAc})\text{Me}$ y otros co-productos minoritarios, en función de los parámetros seleccionados para los procesos, de los cuales existen numerosas variantes (142).

3.7.1 Proceso Bayer AG (143).

Consiste de una oxidación en fase líquida de acetato de sec-butilo formado a partir de una fracción de n-buteno con AcOH, independientemente de la posición de la doble ligadura; con producción efectiva de 2 moles de ác. acético por mol de buteno, ya que 1 mol de AcOH debe recircularse a la primera etapa, según la estequiometría de la reacción:



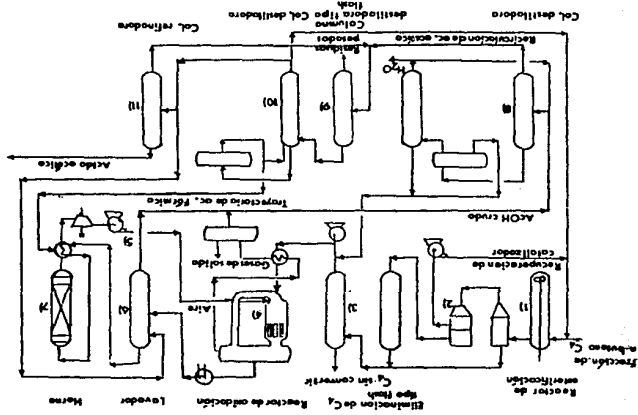
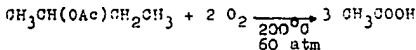


Fig. 2.12 Proceso Bayer AG a partir de n-buteno.



En este proceso se convierte 0.8 ton. de n-butenos por cada tonelada de AcOH producido. La primera etapa de la reacción ocurre en un reactor en cascada 1), fig. 3.12. La resina de intercambio catiónico se suspende en la mezcla de reacción y después se separa del efluente del reactor en una centrifuga 2), recirculándose al mismo. La mezcla de reacción se alimenta a un separador tipo flash 3) donde se recupera el buteno que no reaccionó.

Los productos de reacción de la primera etapa se oxidan en fase líquida sin catalizador en el reactor 4), el cual es una torre vacía provista con un generador de vapor que disipa el calor de reacción. El aire se dosifica al reactor mediante la turbina 5). El efluente gaseoso de 4) se lava con AcOH por absorción en el lavador 6), y los gases de salida conteniendo oxígeno se purifican por combustión en un horno 7) donde son simultáneamente calentados y expandidos para operar el compresor de aire 5).

El AcOH crudo se alimenta a la sección de destilación, primero de tipo azeotrópico en la columna 8), con recirculación a 4) del 2-BuOAc que no reaccionó y eliminación de residuos pesados en una columna tipo flash 3). Subsecuentemente el ácido fórmico se elimina por el domo en la columna de destilación 11), alimentado al horno 7) y destruido. El ácido acético se redestila en la columna de refinación 11) y los productos de fondo retornados al flasheador 9). El ácido acético no redestilado (fondo de la columna 10), se usa para el lavador 6) y para la reacción del n-buteno con ácido acético en 1).

3.7.2 Proceso Bayer modificado, fig. 3.13 (144).

Es idéntico al anterior en descripción y fundamentos, su diseño básico fué simplificado eliminando el tanque flash entre 1) y 2) y el venteo de gases en el AcOH crudo del reactor 4). Se sustituyeron las columnas tipo flash 3) por una fraccionadora y el horno 7) por un reactor catalítico, aprovechándose el vapor generado para la ope-

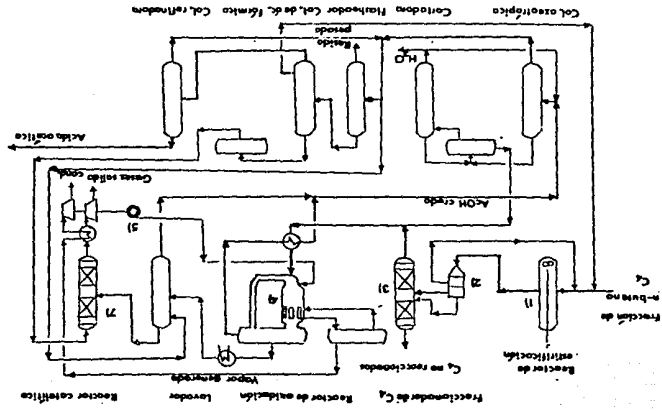


Fig. 3-13 Proceso Bayer modificado.

ración de la turbina 5), como únicos cambios respecto al proceso inicial (fig. 3.12). Por cada 1000 Kg de AcOH producido se convierten 790 Kg de n-butenos y se recuperan 100 Kg de ác. fórmico.

3.8 Carboxilación de metanol.

La carboxilación del metanol es el tercer proceso en importancia para la producción de ácido acético debido a: su alta capacidad y eficiencia, la fuente de combustible e inversión son de bajo costo, se obtienen relativamente pocos subproductos y la materia prima es accesible (metanol: petroquímico primario y CO: gas industrial extraído por rectificación a baja temperatura de gases reformados en la manufactura de metanol, hidrógeno, gas combustible y acetaldehído).

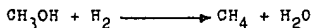
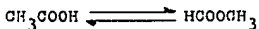
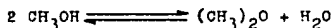
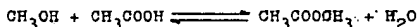
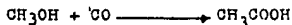
Desde 1880 se identificaron trazas de ácido acético en la reacción de metóxido de sodio con monóxido de carbono (145). Fué hasta 1925 cuando Henry Dreyfus de British Celanese desarrolló la catálisis para esta reacción que requiere temperaturas y presiones altas. El ácido fosfórico fué fundamental como promotor, conjuntamente con la plata y el cobre. Solamente el oro y el grafito fueron capaces de resistir la mezcla altamente corrosiva en las condiciones usadas (310°C y 199 atm). De 1925-1928 se usaron autoclaves revestidas de oro con capacidades de carga de 100 Kg/día tanto a escala individual de planta piloto como productiva por acoplamiento en línea. La conversión obtenida de metanol a AcOH fué de 40% con una selectividad de 70%. El proceso fué abandonado en los años 30 debido a la depresión económica mundial.

En el período de preguerra se llevaron a cabo las investigaciones en Francia (146), E.U.A. (147) y Alemania, donde la I. G. Farbenindustrie colocó plantas operativas en 1942, con producción de 10 ton/día, durante los años de guerra de 1939-1945 el trabajo se enfocó sobre los procesos y sistemas de catálisis, p. ej: de yoduro de níquel (148), cobalto y otros metales. Con los complejos metal-carbonílicos se obtuvo menor actividad en relación al yoduro de níquel. La corrosión se controló en el proceso en fase vapor usando tempe-

raturas de 215°C y una presión de 138 atm, el tiempo de residencia en este caso se redujo a minutos.

En 1970 se introdujo comercialmente la ruta de baja presión en fase líquida a 30 atm, 160-190°C y rodio o sus sales como catalizador, 10 años después se operó semicomercialmente la ruta de alta presión, el catalizador de la reacción es cobalto o sus sales a aproximadamente 650 atm y 250°C. Ambos procesos exhiben excelente vida y estabilidad del catalizador para producir AcOH con un rendimiento de metanol y CO de aproximadamente 90 y 60%. Las principales pérdidas de metanol son por ebullición alta y conversión a ácido propiónico en el caso del CO por reacción parcial con agua para producir CO₂. La presión alta se requiere para mantener la estabilidad del complejo de cobalto carbonilo, el costo de nitrificación y reciclo del CO es apreciable, los yoduros son un factor crítico en ambos procesos así como las altas velocidades de reacción.

La composición de la mezcla de reacción es determinada por numerosas reacciones simultáneas, reversibles e irreversibles, en adición a la carboxilación primaria (149):



Los numerosos catalizadores probados favorecen principalmente la primera de ellas y en menor extensión alguna de las restantes en función del resto de parámetros, p. ej: $RhCl_3$, $RhBr_3$, $Rh(NO_3)_3$ o $Rh(CO)_4Cl_2$ con óxidos de polietileno (P.M. = 1,000-60,000) y en algunos casos MeI y Ph_3PO (150). Con una combinación de Ru y un haluro (Br y/o I), se obtiene una mezcla de 92.2% de $AcOH$ y $AcOMe$ 4.6% cuando se usa Ru/O y MeI (151), la temperatura es de 180-210°C, en la mayoría de los casos se usa sobrepresión (152,153,154). Se ha informado el uso de zeolitas intercambiadores de aniones durante la carboxilación, p. ej: Z. Linde 13X con $[Rh(H_3)_5Cl]Cl_2$ (155).

Existen otros catalizadores como el de Co y/o compuestos de Ni soportados en carbón activado, que reaccionan con CO , los haluros inorgánicos (bromuros y/o yoduros) se utilizan como promotores. Como co-catalizadores se usan metales de los grupos IA, IIA, IVA y compuestos orgánicos de N , algunas veces se utilizan elementos del grupo IVB. En este sistema se evita la corrosión del reactor y la formación de níquel carbonilo p. ej. en la reacción de $MeOH-MeI-CO$ (20:1:19 molar) a 300°C y 10 Kg/cm^2 con Ni /carbón activado, se convierte 99.6% y 71.5% de $MeOH$ y CO con una producción de 69.1 y 21.6% de $AcOH$ y $AcOMe$, respectivamente.

La carboxilación de una mezcla de $MeOH$ (25.6 partes), $AcOH$ (24), Ni pulverizado (0.415), 2,4-lutidina (1.52), MeI (14), SnI_2 (4.43), con $AcOH$ como medio, en una autoclave revestida de Ta , a \pm 180°C y 30 Kg/cm^2 por 2 horas (55 Kg/cm^2 de CO y 10 Kg/cm^2 de H_2), da 96.5% de $AcOH$ (156,157) y algo de $AcOMe$. La reacción de $MeOH$ con $CO-H_2$, $Co_2(CO)_8$, yoduro iónico (NaI) y haluros covalentes (EtI), se lleva a cabo a 160°C y \pm 250 bar (159). Con una presión parcial de CO \pm 150 bars, el $MeOH$ se carboxila en fase vapor sobre MeI , $LiOH$ y $Ni(CO)_4$ a 180°C dando solamente $AcOH$ (159). Una modificación al proceso anterior, se lleva a cabo con $CO-H_2$ en presencia de RCO_2H el cual puede ser igual o diferente al $AcOH$, como medio también se puede utilizar N -metil pirrolidona y como catalizador compuestos de vanadio IV o V, obteniéndose $AcOH$ y algo de $AcOMe$ (160). Un ejemplo es la carboxilación de $MeOH$ en $AcOH$ con MeI en presencia de bis-acetilacetato de vanadio y acetato de Ni , a 200°C, con un rendi-

miento de 64% de AcOH, libre de AcOMe (161). Con Ni/C activado en presencia de 2.5% de MeI y 14% en volumen de N₂, la carboxilación en fase vapor del MeOH con CO (1:5), se lleva a cabo a 260-360°C. El AcOH es el producto mayoritario acompañado por una pequeña atmósfera de AcOMe, CO₂ y CH₄, los cuales se suprimen incrementando la relación de CO/MeOH en la alimentación y la presión (162).

El catalizador de 10% de Ni, 2.5-2.8% La₂O₃, 1.2% Ru, soportado sobre carbón activado, sobrepasa al de 20% de Rh en producción y selectividad de AcOH, mostrando el máximo espacio-tiempo para el AcOH (3.93 mol l⁻¹ hora⁻¹) a 32°C y conversión completa de MeOH (155,163).

La actividad de los catalizadores Ni/carbón activado (164) y NiCl₂-Pd/C (8.7% de Ni y 0.03% de Pd) es mayor que la de Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂ y Ni/TiO₂ ya que absorben mejor el CO e H₂ (164,165).

Los catalizadores de Pd, con bromuros y/o yoduros, aminas o tiaminas como promotores, dan rendimientos de 74-100% en función de la composición particular del catalizador, las condiciones de reacción y la alimentación empleadas (166,167,168). Un ejemplo de esto es la mezcla de acetato de Pd, NiCl₂, N-metil pirrolidona, MeI y LiI (163,168).

Los catalizadores de Ru, Fe, Os, Ir y Pt se adicionan como solución de sus compuestos o derivados en forma de aleaciones con Co ó Ni (169), ftalocianatos metálicos y activadores como haluros de alquilo y compuestos sulfonílicos v. ej. mezcla de cloro, ftalocianato de rodio, 4-MeC₆H₄SO₃H o sus sales y MeI (170). Estos catalizadores incrementan su actividad si contienen 0.001-15.0% de B₂O₃, P₂O₅ o mezclas de ambos (171).

Monsanto desarrolló un proceso basado en complejos de rodio con fósforo (172). Este sistema permite una reacción efectiva a 150-200°C y 33-65 atm. A 100% de conversión la selectividad de metanol a ácido acético es de 99%, requiriéndose concentraciones del metal noble de 10⁻⁴ a 10⁻² mol/l. Como material de construcción se requiere

"Hastelloy C" o titanio, teflón y otros materiales resistentes a la corrosión. El metanol usualmente se diluye con agua para suprimir la formación de AcOMe o incrementar la conversión, la cantidad óptima es aproximadamente 30-40%. El ácido acético se purifica por destilación convencional. El CO_2 y C_2H_4 se combinan con los productos ligeros finales en una columna de lavado de gases con metanol frío, éste se recicla al sistema de reacción ya que contiene MeI , fig. 3.14.

Los gases de salida del lavador se queman, monitoreando su descarga a la atmósfera. En la reacción se liberan aproximadamente 530,000 Kcal por ton. de AcOH producido, este calor es absorbido por la alimentación. Las sustancias de bajo punto de ebullición alimentadas por destilación en la columna de ligeros finales son principalmente éter dietílico, acetato de metilo, acetaldehído, butiraldehído y acetato de etilo. La mezcla desgasificada se flashea para recuperar el catalizador que se envía al tanque de fondo de la columna lavadora. El ácido acético húmedo se envía a la columna de secado donde se purifica con KMnO_4 , la porción de fondo enriquecida con HI es retornada al sistema de reacción. Por su cantidad el agua en este proceso es soluble en los agentes azeotrópicos de acetato de metilo y éter di-isopropílico.

El ácido acético seco alimentado a la columna final contiene de 100-200 ppb de yoduro orgánico, éste se elimina mediante la adición de agua o alcoholes de bajo peso molecular seguido por cristalización del AcOH . O bien por adición de metanol y destilación del yoduro de metilo. En el residuo pesado se observan dos partes de ácido propiónico y dos de compuestos con alto punto de ebullición, por cada 100 partes de ácido acético producido. La ventaja de este proceso es el alto rendimiento, la reducción en capital y costos de operación para la reacción y sistemas de purificación y la ausencia significativa de subproductos (1,5,25,35).

La compañía, BASF investigó un sistema de catálisis con cobre y cobalto en presencia de yoduros y desarrolló una ruta competitiva. Empleando "Hastelloy C" superaron los problemas de corrosión y operaron una planta en 1960, produciendo 3.6 millones Kg/año de

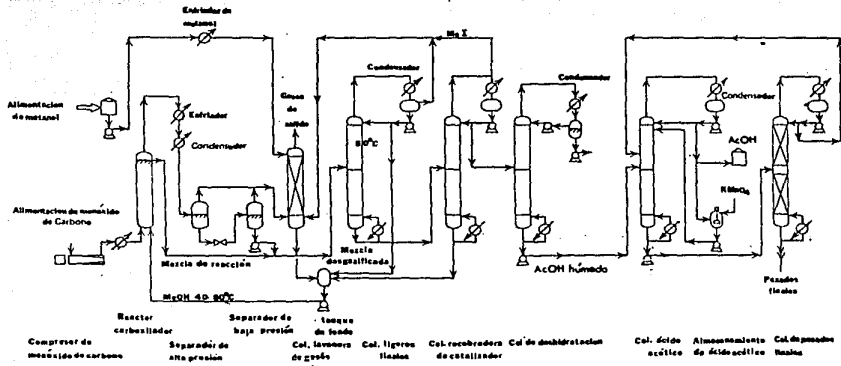
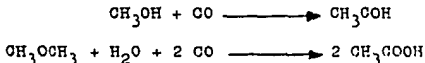


Fig. 3.14 Carboxilación de metanol, proceso Monsanto.

AcOH (171,173,174).

El proceso BASF es de alta presión, continuo, la reacción procede a 250°C, 650 atm, en fase líquida, presencia del agua y CoI_2 disuelto como catalizador:



En la sección de síntesis a alta presión, fig. 3.15, el reactor se alimenta con una mezcla de MeOH, CO y si se desea, con MeOMe. Por cada ton. de AcOH producida se liberan 539,000 Kcal, las cuales son absorbidas por la alimentación fría y el gas. Las pequeñas pérdidas de calor se compensan recalentando la alimentación a 40-80°C.

El ácido crudo y gas sin reaccionar del reactor se enfrían y expanden a 10 atm en la sección de presión media, el ácido crudo se envía a la sección de acabado, el yoduro de metilo se recupera por lavado del gas con metanol frío. El metanol se combina con los otros componentes formando la alimentación sin ningún tratamiento adicional y el gas lavado se usa como combustible.

En la sección de acabado se separa el ácido acético de los subproductos de alto punto de ebullición, todos los demás componentes del ácido crudo son mezclados con el metanol proveniente de la columna de lavado suministrándose al reactor como alimentación. El ácido crudo se despresuriza y libera de componentes de bajo punto de ebullición en una primera destilación y luego separado del catalizador, el yoduro de cobalto se saca por fondo de la columna en solución de ácido acético acuoso, el ácido libre de catalizador es deshidratado y purificado en la columna de deshidratación por medio de una destilación azeotrópica. El agente usado es una mezcla de vapor-subproductos volátiles formados en la reacción y separados en el separador (fase superior). Por fondo de la columna de deshidratación se recupera el ácido acético libre de agua y ácido fórmico siendo procesado en los siguientes dos columnas a ácido acético puro de más de 99.8% de pureza y una mezcla de subproductos libres

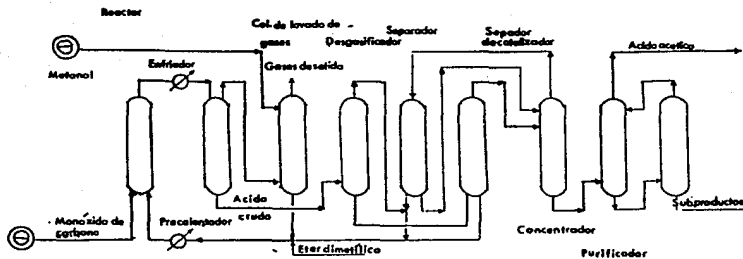


Fig. 3.15 Proceso BASF, para obtención de AcOH .

de ácido acético. La tecnología BASF fue utilizada por la Borden Chemical en Louisiana la cual a la fecha tiene una capacidad de 135 millones Kg/año. En este proceso el CO se burbujea directamente al metanol líquido en un reactor a 25°C y 510 atm (7500 psi) en presencia de yoduro de cobalto como catalizador, bajo las mismas condiciones de operación del proceso descrito y rendimientos de 90% en base al metanol y 70% basado sobre el monóxido de carbono (1,35).

3.9 Carboxilación de acetato de metilo.

La carboxilación de AcOMe con H_2 y CO se realiza con compuestos de Ru o metales del grupo VII, haluros alquílicos y metálicos del grupo IIB y/o metales de transición (175); en algunos casos se adicionan compuestos pentavalentes de P, As, y Sb con bases de Lewis, no metales nobles y heterociclos nitrogenados (1-metil-imidazol). La conversión es de 90% y la selectividad casi 100% (176). En general esta reacción se lleva a cabo a alta temperatura y presión, con AcOH o amidas como medio. Un ejemplo es la catálisis de AcOMe en AcOH con MeI, $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ y $AcNMe_2$, la mezcla se lleva a 20 bars de CO y 4 bars de H_2 con una relación de CO/ H_2 de 1/1, el producto es una mezcla de AcOH y AcOEt conteniendo 13% de AcOEt con 50% de conversión y selectividad para ambos de 100% (177).

Además del AcOH se pueden utilizar otros disolventes tales como: lactonas, alquilureas y nitrilos, éstos se utilizan sobre catalizadores de Ni con promotores tales como: yoduros, aminas y sales de amonio, arsénico, arseniatos, metales alcalinos y alcalino térreos. Por ejemplo la carboxilación en autoclave de AcOMe con bis-acetil acetato de níquel como catalizador, MeI y Et_3N como promotores en un medio de ϵ -butirolactona, a 200°C y 70 Kg/cm² de CO; produce 8.5% de AcOH y 26.1% de Ac₂O con 40.7% de conversión.

El Me_2O se carboxila en forma similar (178,179), este subproducto de la síntesis del metanol reemplaza algunas veces al metanol mismo. El precursor de la catálisis es el yoduro de cobalto, el cual bajo las condiciones de la reacción es convertido a hidroxicarbonilo de cobalto y HI. La conversión de AcOMe en el reactor continúa con $[Rh(OAc)_3]_2$, 1-metil-imidazol MeI a 175°C y 510 atm (7500 psi) en presencia de yoduro de cobalto como catalizador, bajo las mismas condiciones de operación del proceso descrito y rendimientos de 90% en base al metanol y 70% basado sobre el monóxido de carbono (1,35).

(180), éste se hidrogena en presencia de CO usando catalizadores de Ir o Rh conjuntamente con compuestos orgánicos de As, Sb y P. Cuando se utilizó RhCl_3 como catalizador y Ph_3P o Ph_3PO , haciendo pasar una corriente de CO-H_2 (1:1) a 40 bars y 150°C por 15 horas se produjo AcOH y $\text{MeCH}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ en una proporción de 1.4:1 respectivamente y 51% de conversión (176).

3.10 Uso de gas de síntesis.

Entre los catalizadores más usados están las sales, óxidos y compuestos de rodio (131) y elementos de los grupos IA (182), IIA (Mg, Ba), IB (183,184), IIIA (H_3BO_3) (185), IIIB, IVB, VB, (186-188), VIB, VIIB (Mn), VIII (189,190), y algunos de los elementos de las tierras raras como co-catalizadores, las condiciones varían de 0.5 a 350 atm y $50-450^\circ\text{C}$ (191). La adición de compuestos de metales alcalinos incrementa la selectividad hacia la producción de AcOH .

Algunos ejemplos de los numerosos sistemas informados, son: Rh-Zr con compuestos de Fe, Mn, Mo, W, Ru, Cr, U, Th, Pd e Ir (192) o el catalizador compuesto por Rh-Mn-Zr-X (X = Li, Na, K, Rb, Cs, Li + Rb, Na + K, etc). Rh-Mn y 0.05-0.4% de Na, K o Ba (193,194) con sílica gel como soporte (195) en contacto continuo con una corriente de gas de síntesis (CO-H_2 2:1) a 300°C . La eficiencia del catalizador en la conversión, del CO y H_2 a CH_3CHO , EtOH, AcOH y CH_4 es 33.72, 5.45, 33.22 y 14.35% respectivamente, comparada con 26.2, 11.41, 17.07, y 31.15% respectivamente de un catalizador que no contiene Na; con la presencia de éste se minimiza también la producción de CH_4 (196). El procedimiento para la preparación del catalizador es general para todos los sistemas mencionados (195, 197-200).

El catalizador de Rh-Mn-Zr-Li-Rb (proporción = 3:0.53:0.33:0.066:0.31) en un reactor tubular de lecho fijo ($\text{CO/H}_2 = 2/1$) a 300°C y 100 Kg/cm^2 , da 53.2% de AcOH, 29.3% de MeCHO , 3.2% de CH_4 , EtOH (201).

Tanto los compuestos del metal principal, como sus co-catalizadores y aditivos se usan principalmente como cloruros (202), esto per-

mite condensar el producto de la reacción y oxidar subproductos en la fase acuosa con O_2 o un gas que lo contenga, en presencia de Pt como catalizador; o separar el ACH. La mayoría de los catalizadores contienen por lo menos un 12% de Cl (203-207). Este forma en la reacción una pequeña atmósfera de HCl y/o un haluro orgánico (que no contenga N o S), ambos separables por las condiciones de reacción p. ej: $RCl = CH_2Cl_2, AcCl, MeCHCl_2$ (208, 209).

Con los catalizadores a base de Ru o $Ru(CO)_2$ se usan como co-catalizadores metales de los grupos VA, VIA, VIIA y VIIIA (210), como promotores se usan: iminas (algunas veces como clorhidratos), cloruro fósforo amónico, KI, aminas, bismutitos y/o fosfatos de arsénico y antimonio, haluros alcalinos o alcalino térreos, sales cuaternarias de amonio (211) y sales básicas de fósforo o amonio (212, 213). Además se utiliza un disolvente aprótico de baja polaridad para llevar a cabo la reacción en fase líquida p. ej: hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, compuestos del tipo general $PRR'R^2$ y/o $HR^3R^4P:Z$ donde $R-R^4 = H$, halogeno, alquil C_{1-20} , aril, acil, $Z = O, S$, (los hidrocarburos pueden ser heptano, PhMe, Ph_2O, C_6H_6 (214, 215)). La relación CO/H_2 en la corriente del gas de síntesis es 1/1-1.5.

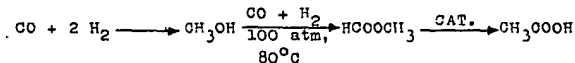
La reacción del gas de síntesis con $Ru_3PO_4, Co_2(CO)_2$ como co-catalizadores; $n-C_7H_{15}Ph_3PBr$ (con Ru_4PBr en vez de éste, se obtiene 68% de selectividad hacia AcOH (216)) o R_3PO_4 ($R = H, Mn, Ph$), clorhidrato de bis(trifenilfosfato)imina o en su caso bis(trifenilfosforanilina)amónico, como promotores; en un medio de $P(OPh)_3$ y PhMe por 1 hora a 360 Kg/cm^2 y $240^\circ C$ da: MeOH 3.13, EtOH 5.02 y AcOH 7.54 partes (217), con este catalizador la relación se lleva a cabo a temperaturas y presiones altas (218).

Los catalizadores de Hf dan AcOH, $EtCO_2H$ y $PrCO_2H$ alimentando $CO/H_2 = 1/1$ en presencia de N-metil 2-pirrolidona por 4 horas a $240^\circ C$ (219, 220, 221).

Al irradiar una mezcla de gas de síntesis se obtuvieron 1.08 g/m^3 de PCO_2H y 0.34 g/m^3 de AcOH a $70^\circ C$ (217).

3.11 Isomerización de formiato de metilo.

La catálisis de esta reacción es similar a la de la carboxilación del metanol y uso de gas de síntesis ya que el MeOH y el HCOOMe son productos del CO y H₂, así como la producción de AcOH por dichas rutas. En todos estos procesos los reactivos de partida se originan de o son el gas de síntesis (222).



El formiato de metilo puede isomerizarse con ácido fluorhídrico o sobre un complejo de rodio-trifenilfosfato carbonilo en presencia de yoduro de metilo como promotor. Bajo condiciones drásticas el AcOH genera un poco de anhídrido acético (223). A 250°C, 175 atm y una relación de CO/H₂ de 3:1, un catalizador de rodio-sílica gel da alta producción de ácido acético y comparativamente menor cantidad de etanol, acetaldehído y metano (224). En el proceso se puede usar un reactor revestido de plata (costoso).

El HCO₂Me puede isomerizarse en presencia de metales nobles o sus compuestos (225), compuestos del grupo VIB y un halógeno como promotor (I y/o Br), se utiliza CO a 140-300°C y 2-250 bars. Un ejemplo es la así llamada "carboxilación" de HCO₂Me sobre RhCl₃·3H₂O, Cr(CO)₆ y MeI con CO a 5 bars y temperatura de reacción de 180°C, obteniéndose 99.7% de AcOH después de 2 horas (226). La conversión es de 4.0-99.9% con 12-99% de selectividad a ácido acético. La actividad de los catalizadores decrece en el orden: IrCl₃, RhCl(Ph₃P)₃ (227), RuCl₃, Pd(acac)₂ y Co(acac)₂. Uno de los subproductos obtenidos es AcOMe (228), otro es HCO₂H (229), la reacción se lleva a cabo en medio acuoso (230), o con AcOH y HOCH₂CO₂H (231), otros promotores usados son: HCl, H₃PO₄, PPh₃ y derivados trivalentes de P o N (232-234) o compuestos cuaternarios de elementos del grupo V (235). El catalizador de sales de Ir con ácido carboxílico (EtCO₂H) y yoduros promotores (MeI) se calienta a 210°C por 3 horas entonces se adiciona HCO₂Me, se calienta nuevamente por el mismo espacio de tiempo y se obtiene finalmente el AcOH (236).

El HCO_2Me también se puede isomerizar en presencia de una base con los catalizadores y promotores antes expuestos, Pd o sus compuestos, haluros de alquilo o hidrógeno p. ej: HCO_2Me con CO (100 Kg/cm^2), PdCl_2 , MeI y α -picolina como base, por 3 horas a 300°C , lo cual da 60% de AcOH y 10% de AcOMe con 99% de conversión de HCO_2Me (237). Si no se usa la α -picolina, la producción de AcOH y AcOMe es 2.7% y 5.6% respectivamente (233). Los catalizadores también se pueden combinar; como en la carboxilación de $\text{HCO}_2\text{Me}/\text{AcOH}$ (1.5/1) en una autoclave a 200°C y 35 bars de CO (o 4.8/16-31 bars de H_2/CO) por 3-5 horas en presencia de $\text{NiI}_2\text{-M}_x(\text{CO})_6$ como catalizador (M = Mo, W, Cr) y MeI-LiI o MeI-CsI como co-catalizador. La producción típica es de 67-99% (239).

3.12 Recuperación como subproducto.

En la manufactura de ésteres se usa anhídrido acético como auxiliar para delimitar el equilibrio químico de la hidrólisis, el ácido acético es un subproducto debido a las impurezas.

En el caso de acetato de celulosa y acetato de rayón; se produce ácido acético diluido en el lavado por hidrólisis parcial.

El problema común en la recuperación del AcOH involucra la separación de una relativa gran cantidad de agua y de una pequeña cantidad de impurezas como subproductos. Para recuperar el ácido acético se consideran cinco procesos alternativos generales; 1) destilación azeotrópica, 2) destilación simple, 3) extracción líquido-líquido, 4) tratamiento químico y 5) absorción. Los primeros tres sirven para remoción de agua y ligeros finales, el segundo y los dos finales se aplican a remoción de pesados finales. El tratamiento químico se usa también para oxidar o polimerizar algunas impurezas reactivas difíciles de separar por otros métodos. La absorción se aplica a la remoción final de impurezas menores pero tiene su mayor aplicación para recuperar el ácido acético del agua.

Los disolventes de extracción como medio para recuperar al ácido acético de soluciones acuosas son raramente competitivos con una destilación simple o azeotrópica. El agua es uno de los mejores disol-

ventes extractores para el ácido acético.

La destilación azeotrópica se implantó como método primario de recuperación. Muchos ésteres estables, cetonas y éteres, hierven abajo del punto de ebullición del ácido acético, e incrementan grandemente la volatilidad del agua. La palabra azeótropo se usa para designar una composición azeotrópica que no ocurre durante la destilación, pero que es deseable cuando los vapores son condensados. Esto es ventajoso si el agente azeotrópico es de baja solubilidad en el agua porque éste es fácil de separar como una fase líquida distinta y refluida en alta concentración. Los ésteres son utilizados con los disolventes como carga necesaria para evitar la hidrólisis, la cual puede ser catalizada por ácidos, bases o productos corrosivos. El agua también debe separarse del agente azeotrópico e impurezas de la solución original de ACOH , antes de desecharse. (240).

4 DISCUSION

Las propiedades del ácido acético hacen posible el aprovechamiento de las mismas tanto en sus usos finales y preparación de derivados como en su procesamiento y manejo. Los usos mayoritarios de este petroquímico secundario son para producir acetato de vinilo y anhídrido acético.

La producción de ácido acético ha ido incrementándose en los últimos años; pudiendo exportarse a la fecha, cantidades modestas pero promisorias, del mismo. La demanda de ácido acético ha venido incrementándose por el consumo de sus derivados que cada vez son mayores, esto motiva que la producción de ácido acético sea mayor y por ende las importaciones de este sean abatidas. El consumo aparente del ácido acético es cada vez mayor pero la producción nacional lo satisface.

En su manufactura los requerimientos totales de energía son decisivos. Los costos que hay que tomar en cuenta son principalmente; el de la materia prima, procesamiento, el de la planta y el del equipo. La producción de vinagre para alimentación, de AcOH por fermentación para uso químico y por destilación de la madera, no son significativas comercialmente.

El antiguo método de fermentación de etanol (vinagre) no se utiliza en grandes cantidades por el alto costo del mismo y los problemas asociados con la masa de agua a manejar, lo que hace que este proceso apenas sea práctico para la manufactura del ácido acético de tipo glacial. Muchas reservas generadas del etanol por vía oxidativa se agotan para la producción de agroquímicos. En la destilación de la madera o desperdicios celulósicos aunque el costo de la materia prima es reducido, las dificultades combinadas de concentración, purificación y el capital de inversión para una baja capacidad de la planta, hacen esta ruta no competitiva.

La destilación de la madera fue la principal fuente de ácido

acético en los E.U. hasta principios del siglo XX y luego empleada en la Unión Soviética como intermediario para la producción industrial de ácido acético el proceso se desechó porque descendía de la rentabilidad de otros co-productos, del costo de la inversión y su operación. Por estas rutas la producción de AcOH puede ser más atractiva combinándola con la producción de papel, madera o por la aplicación más realista al perfeccionamiento ambiental y uso de desechos.

La mayoría del ácido acético del mercado se produce comercialmente por una de las tres rutas:

- 1.- Oxidación de acetaldehído (241,242).
- 2.- Oxidación de hidrocarburos en fase líquida (243).
- 3.- Carboxilación de metanol (171,244-246).

De las tres mencionadas la de oxidación de hidrocarburos no es del todo adecuada para el país, principalmente por la mayor inversión en equipo en las del butano y buteno, además de los altos precios de estas materias primas para fines petroquímicos. Una ventaja que podría tener es su mayor susceptibilidad de oxidación, sin embargo los gastos para recuperar el ácido fórmico, propiónico y butírico o recirculación total de subproductos alteran el costo de fabricación del ácido acético.

Aunque la inversión para el proceso de oxidación de acetaldehído con oxígeno es baja, los costos de producción son altos por el precio del oxígeno. De los dos procesos de carboxilación del metanol el que brinda una menor inversión es el de baja presión, además presenta una alta rentabilidad y mayor rendimiento de reacción.

En la tabla 4.1 se resumen los parámetros que se consideraron relevantes como base de comparación entre los procesos por vía sintética, a fin de apoyar la discusión presentada.

Un resumen comparativo de los procesos industriales de tipo comercial confirma la importancia de las reacciones de oxidación de acetaldehído y n-buteno, para la producción de ác. acético.

Tabla 4.1 Obtención del ácido acético por síntesis.

PROCESO	CATALIZADOR	TEMPERATURA (°C)	PRESION (atm)	MATERIA PRIMA	η %	SUBPRODUCTO	FASE
acetaldehído	acetato de manganeso, acetato de cobalto si se desea anh. acético	50-100	1-6	acetaldehído, O_2 T \dagger P \dagger N $_2$ /aire	95	formaldehído, ác. fórmico	líquida
				aire T \dagger P \dagger (usual)	75-98	anhídrido acético	
aldehídos alifáticos	Ni(ac) $_2$ /Cu			alcohol alifático		acH, propionaldehído, valeraldehído, heptanal, nonanal	
α -cetonas, α -hidroxicetonas y ácidos α -hidroxí o α -ceto carboxílicos	Ca(Cl) $_2$ /CN-acH (sol.)	ambiente		α -cetonas, α -hidroxí cetonas y ácido α -hidroxí o α -ceto carboxílicos	80-1		líquida
acetil cetonas	N $_2$ O $_4$	10-20		He $_2$ CO	80		líquida

PROCESO	CATALIZADOR	TEMPERATURA (°C)	PRESION (atm)	MATERIA PRIMA	η	SUBSUSTRATO	FASE
acetatos alquili- cos (AcOEt)		130		AcOEt	90		
acetato de sec-bu- tilo	(Jones de Co), Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O/AcOH al 80%	150-190	13	Aire/O ₂ -AcOH, n-buteno, ace- tato de sec- butilo	50-60		líquida
Cloro etano	Pd	160		Cloro etano/ C ₂	90		
Parafinas	1) No catalizada	350-410	10-15	Aire/C ₂ (at- mosfera no ex- plosiva con H ₂), parafinas	99.6	ác. fórmico, metil- etil cetenas, ace- tato de etilo, ac- etona y acetalde- hido	vapor
	2) No catalizada	160-110	45-55 30-40	butano/aire naftas/aire	máximo	mismos	líquida
	3) Catalizada (sales org. de Co solubles y/o Mg, con Ni, Cr, Bi, V	160-110	10-54	aire/parafi- nas		Et(Ac), Me-Et-ce- tona, metil-vinil- cetona, AcH, éste- res, ác. fórmico,	líquida (homo- génea)

PROCESO	CATALIZADOR	TEMPERATURA (°C)	PRESION (atm)	MATERIA PRIMA	η %	SUBPRODUCTOS	ESTADO
	Y otros metales multivalentes (acetatos)					propiónico, acrílico, butírico	
Mayor: de el butano (C ₄ H ₁₀)	Co (catalizador), Co(OAc) ₂ /NiOAc ₂ , Zn(OAc) ₂ , co-catalizadores Fe, Ni, Cr	170-200	20-27	C ₅ -C ₈ , C ₂ y/o aire		HOOH, Cl ₃ C-CH ₃ , acetona	líquida
alqueno:	Co(carboxílico), Fe(O ₂) _n CCR (n = 1, 2, 3, R = H, CH ₃ , C ₂ H ₅)	50	35	alquenos		AcOH, FeCH(OAc)CH(OH)Me, FeCH(OAc)CH(OAc)Me	
Etileno	Pd/V ₂ O ₅ , Pd/ZnO-V ₂ O ₅ , PdCl ₂ /sulfato	130-250	5-7	C ₂ /H ₂ (g), etileno	82 85	acetato de vinilo, CO ₂	vapor líquida
buteno	V, Sb y/o Bi, Ti, Nb, Co, Nd, Sm, Mn, Zr o Cr y además opcionalmente Al, Te o Sn	295-420	1-5	O ₂ /buteno	74.6-88	ácidos, aldehídos, y cetonas	vapor

CONTINUA.

PROCESO	C. Catalizador	TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN (atm)	MATERIA PRIMA	η %	SUBPRODUCTO	FASE
1a	silicatos/resinas de intercambio iónico	100-120	15-25	n-buteno	58	ninguno	líquida
2-DUGAC		100-220		aire/2-BuOH	80-90	Et. térmico, acetato de ter-butilo, etil etil coloz, acetaldehído	líquida
Metil (carboxilación)	rodio sales/ I y/o Br como promotores	100-150	baja presión 10-15	CO/H ₂ O	90-99	acetato de etilo, éter dietílico, etac	
	Co sales/I y/o Br como promotores	100-250	alta presión 60	CO/H ₂ O	59-67		
acetato de etilo	Hg, sales de los grupos VIIA, IIB, de transición, haluros alquílicos y I y/o Br como promotores	100-200	10	H ₂ /CO, FeO/C	90-92.2	acet	

PROCESO	Catalizador	TEMPERATURA (°C)	PRESION (atm)	MATERIA FEED	η %	SUBPRODUCTOS	FASE
H_2	CoI	T 110-210	P	$H_2/CO, H_2O$	51-53.2	$Ac_2O, FeCH(O_2C)_2$	
CO/H_2 (gas de síntesis)	Rodio (comp.), elementos de los grupos Ia, IIa, Ia, IIIA, IIIB, IVB, VB, VIA, VIIB, VIII	50-450	0.5-350	CO/H_2	33.22	$CH_3CN, EtOH, CH_4$	
CH_3COH acetato de metilo	Pt-Rodio/óxido de fosfato carbonilo, catalizadores metálicos, catalizadores compuestos y otros como precursores	140-200	21-247	CO/H_2 (3:1), CH_3COH	67-69.7	$EtOH, acetaldedo, metano$	

Las materias primas y otros requerimientos para obtener 1 Ton. de AcOH, dentro de la carboxilación de MeOH, muestran como mejor al proceso de baja presión (tabla 4.2), ya que su consumo de vapor 50% mayor que el de alta presión, queda compensado sin que repercuta significativamente, por su menor presión, costo y ventajas en todos los demás incisos.

Una influencia similar aunada al consumo de acetaldehído como materia prima principal o única, hace prácticamente equivalentes las oxidaciones con oxígeno o aire, asumiendo que este último se puede usar directamente por su composición y pureza.

Tabla 4.2 Procesos sintéticos de tipo comercial para producción de ácido acético.

PROCESO	TIPO DE REACCION	MATERIAS PRIMAS Y OTROS REQUERIMIENTOS (Por 1,000 Kg de ácido acético)
HOCHST A.-G.	Oxidación de acetaldehído con oxígeno	acetaldehído: 764 Kg Oxígeno (100%): 285 Nm ³ Agua de enfriamiento (30°C, t = 10°C): 160 m ³ agente enfriante (0°C, t = 5°C): 12,760 KJ Vapor (14 bar): 700 Kg Energía eléctrica: 6 kWh Nitrógeno: 4 Nm ³
	Oxidación de acetaldehído con aire	acetaldehído: 512 Kg Agua de enfriamiento: 100 Kg Vapor: 134.5 m ³ energía eléctrica: 60 kWh
Bayer A.-G. y modifi- cado.	Fraccionación de n-butano	n-butano: 100 Kg Se recupera: n-butano: 790 Kg Ac. fórmico: 100 Kg
BASF A.-G.	Carboxilación de EtOH con CO a alta presión.	EtOH(puro): 507 Kg CO (50%): 646 Kg Agua de enfriamiento: 131 m ³ Vapor: 1406 Kg

CONTINUA.

PROCESO	TIPO DE REACCION	MATERIAS PRIMAS Y OTROS REQUERIMIENTOS (POR 1,000 Kg de ácido acético)
		Energía eléctrica: 114.32 kWh
	Carboxilación de MeOH con CO a baja presión	MeOH: 532 Kg CO (STP): 515 Kg Agua de enfriamiento: 156.91 m ³ Vapor: 2164 kg Energía eléctrica: 9.114 kWh

5 CONCLUSIONES

Se cumplieron los objetivos planteados.

El perfil bibliográfico del ácido acético muestra gran cantidad de temas y artículos de investigación, sin decremento en las tres últimas décadas, principalmente patentes relacionadas a procesos de obtención.

Las propiedades únicas del ácido acético son la base de sus numerosas y variadas aplicaciones.

La importancia industrial de su reactividad, define la distribución de sus usos y derivados.

El anhídrido acético y los acetatos de celulosa y vinilo monómero, son los derivados más importantes tanto masiva como económicamente. A la fecha México es autosuficiente en la producción de ácido acético.

Su mercado nacional es reducido por ser un producto de autoconsumo mayoritario por la principal empresa productora. La oferta de libre competencia equivale a la producción de dos firmas, con una capacidad instalada de 177,000 TPA.

Las principales áreas geográficas de demanda son los estados de Guanajuato y Jalisco con un consumo relativo de 84%. La producción de este petroquímico para uso alimenticio y grado Q.P. es un renglón de su mercado potencial, que requiere mayor atención.

La proyección de su consumo aparente predice una tasa de crecimiento anual en la próxima década 2.6%, en base al ritmo estimado de crecimiento de los PIB parciales vs PIB globales.

La mayoría del ácido acético se produce a nivel mundial, por oxidación de acetaldehído o de hidrocarburos en fase líquida y por carboxilación de metanol. En México los procesos para su obtención

se basan en la oxidación de acetaldehído.

Su producción por carboxilación de metanol a baja presión brinda una mejor perspectiva aparente. La influencia del catalizador y parámetros del proceso son decisivos para obtener un alto rendimiento y la selectividad deseada. La disponibilidad de la materia prima y política económica son altamente significativas, como factores limitantes.

B I B L I O G R A F I A.

- (1) Kirk D. F. & Othmer D. F.--"Encyclopedia of Chemical Technology".
3rd. Ed. Wiley-Interscience. NY. 1978
- (2) Thorpe E.--"Enciclopedia de Química Industrial". Editorial Labor S.A. Barcelona, 1974.
- (3) Mendelév, J. 1960; 7
- (4) J. Pr. Chem. 24(2), 103 (1881).
- (5) Conáidine, D. M.--"Chemical and Process Technology Encyclopedia",
McGraw-Hill Book Co. NY., 1974.
- (6) Hawley A. y Gessher G.--"Diccionario de Química y Productos
Químicos", Ediciones Omega S.A., Barcelona, 1975.
- (7) Windholz M. & Budavari S.--"The Merck Index 10th. Ed.". Merck &
Co. Inc. Rahway, N.J. 1983.
- (8) Baczko, Von K.--"Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie", 8th
Ed. Kohlenstoff, teil C4, 1975.
- (9) Am. Chem. Phys. 7(18), 141 (
- (10) J. Phys. Chem. 58, 1040 (1954).
- (11) J. Am. Chem. Soc. 67, 757 (1945).
- (12) Stull D. R., et al.--"The Chemical Thermodynamics of Organic
Compounds", J. Wiley & Sons Inc. N.Y., 1969.
- (13) J. Am. Chem. Soc. 77, 3941(1955).
- (14) Pharm. Weekbl. 104, 687(1969).
- (15) Fessenden R. J. y Fessenden J. S.--"Química Orgánica", 1^a ed.
en español, 2^a impresión, Guaco Editorial Iberoamericana,
México, 1984.
- (16) Morrison R. T. y Boyd R. N.--"Química Orgánica", 2^a ed. en español,
Fondo Educativo Interamericano, México, 1987.
- (17) Ann. Chim. Phys. 5, 16, 289.
- (18) Ind. Quimi. 7, 393(1945).
- (19) J. Am. Chem. Soc. 67, 1425(1945).
- (20) Jira R. & Miller S.A.--"Ethylene & It's Industrial Derivatives",
Ernest Benn, Ltd. London, 1969.
- (21) Ger. Pat: 2,261,562 (Jun. 20, 1973).
Ger. Pat: 1,948,856 (Apr. 1, 1970).
Brit. Pat: 1,365,351 (Sept. 4, 1974).
Brit. Pat: 1,410,834 (Oct. 22, 1975).
- (22) Kinet. Katal. 5, 144(1964).

- (23) Angew. Chem. 5, 415(1966).
- (24) Ger. Pat: 1,914,058 (Oct. 2, 1969).
Ger. Pat: 1,955,261 (May. 27, 1970).
Ger. Pat: 1,933,683 (May. 27, 1970).
- (25) McKetta, J. J.-"Encyclopedia of Chemical Processing and Design".
Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., N.Y. 1976.
- (26) Ind. Eng. Chem. 5, 50(1966).
- (27) U.S. Pat: 3,840,587 (Oct. 8, 1974).
- (28) U.S. Pat: 3,637,776 (Jan. 25, 1972).
- (29) Czech Pat: 155,043 (Sept. 15, 1974).
Brit. Pat: 1,361,284 (Jul. 24, 1974).
Ger. Pat: 2,260,696 (Jul. 4, 1974).
- (30) Bakhchisara N. G. y col.-"Novosti Elektrokhim Org. Sordin. Tezisa y Dokl. Uses. Soveshch", Ed. Elektrokhim Org. Soedin, 8th Ed, Riga, 1973.
- (31) Bonner, W. A. y Castro, A. J.-"Química Organica Basica", 4^a edición en español, Editorial Alhambra Universidad, Madrid, España, 1981.
- (32) Jnn. Chem. Wekk. 17(9), 830(1976).
- (33) Lowenheim, F. A. & Morán M. K.-"Faith, Keyes & Clark's Industrial Chemicals", 5th Ed., J. Wiley & Sons Inc. N.Y., 1986.
- (34) ANIQ.-"Anuario de la Industria Química Mexicana 1985/1987". 15^a edición, México, 1985.
- (35) Lowenheim F. A. & Morán M. K.-"Industrial Chemicals". 4th Ed. Wiley-Interscience Publ. N.Y. 1975.
- (36) S.I.C.-"Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos 1982-1987". México, 1988.
- (37) ANIQ.-"Diccionario de Empresas, Productos, Servicios y Distribuidores de la Industria Química Mexicana, 1984-1987". México, 1988.
- (38) B.N.M.-"Boletines Periódicos del Banco de México". Edición mensual desde 1986. México, 1986 a 1988.
- (39) I.N.E.G.I.-"Catálogo Mexicano de actividades Económicas". México, 1987.
- (40) S.I.C.-"Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos 1978-1981". México, 1982.

- (41) Ramírez de A. C.--"Guía de la Industria Química, Productos Químicos, 1979-80". Vol. 1, Editorial Cosmos, México, 1979.
- (42) Kent J. A. (Ed)--"Riegel's Handbook of Industrial Chemistry", 7th Ed., Van Nostrand-Reinhold Co. N.Y., 1974.
- (43) Water Res. 13(8), 725(1979). C.A. 92, 28052s(1980).
- (44) Sherman Turhpike, D.--"Nueva Enciclopedia Autodidáctica Quillet"
Vol. 3, Editorial Cumbre S.A. México, 1982.
- (45) Appl. Environ. Microbiol. 48(4), 893(1984).
- (46) Massachusetts Institute of Technology (Dep. Nutr. Food Sci. Cambridge, MA USA). Report 1979, DOE/ET/20030-1, 761 pp. Avail. NTIS. a Energy Res. Abstr. 1981, 6(12), Abstr. No. 16614. C.A. 95,153746(1981).
- (47) Appl. Environ. Microbiol. 41(5), 1214(1981). C.A. 95, 40826s(1981).
- (48) Biomass 4(4), 295(1984). C.A. 101,108905s(1984).
- (49) Biotechnol. Bioeng. 25(11), 2567(1983). C.A. 100,4765j(1984).
- (50) Food Nutr. Bull. Suppl. 2, 54(1979). C.A. 95,131170q(1981).
- (51) Appl. Environ. Microbiol. 43(6), 1385(1982). C.A. 97,90369g(1982).
- (52) Adv. Biotechnol. 2, 85(1981).
- (53) U.S.S.R. Pat: SU 1,010,120 (Apr. 07, 1983). C.A. 99,51868r(1983).
- (54) U.S.S.R. Pat: SU 895,087 (Jul. 30, 1983). C.A. 99,193174k(1983).
- (55) U.S.S.R. Pat: SU 955,683 (Dic. 30, 1984). C.A. 102,16571b(1985).
- (56) Eur. Pat: 26,527 (Apr. 08, 1981). C.A. 95,41057d(1981).
- (57) Biotechnol. Bioeng. 24(5), 1125(1982). C.A. 97,37495w(1983).
- (58) Jpn. Pat: JP 59 179,089 (84 179,089). C.A. 102,44400j(1985).
- (59) Biotechnol. Bioeng. 23(1), 61(1981). C.A. 98,159065v(1983).
- (60) Water Qual. Bull. 7(2), 76(1982). C.A. 96,216028v(1982).
- (61) J. Ferment. Technol. 62(5), 423(1982). C.A. 97,214187t(1982).
- (62) Muttamara, S., et al (Environ. Eng. Div., Asian Inst. Technol., Bangkok, Thailand). Manag. Ind. Wastewater Dev. Nations, Proc. Int. Symp. 1981, 445. C.A. 97,196779f(1982).
- (63) Jpn. Pat: JP 59 179,088 (84 179,088). C.A. 102,44399r(1985).
- (64) Levy, P. F., et al. (Dynatech Res. and Dev. Co., Cambridge, MA USA) Reporte 1980, DYNA=TECH_2021, NSF/RA800117;

Order No. PB80-216641, 105 pp. Index (U.S.)1980,
80(25), 5543. C.A. 94,154946r(1981).

- (65) Biotechnol. Bioeng. 23(10), 2293(1981). C.A. 95,202039s(1981).
- (66) U.S. Pat: US 4,377,638 (Mar. 22, 1983). C.A. 99,4095b(1983).
- (67) Jnp. Pat: JP 59 39,295 (84 39,295) (Mar. 03, 1984). C.A. 101,
22037y(1984).
- (68) J. Ferment. Technol. 62(2), 139(1984). C.A. 101,53286h(1984).
- (69) Biotechnol. Lett. 5(2), 89(1983). C.A. 98,124131m(1983).
- (70) Wang, S. T. (Dep. Food Sci., Food Ind. Res. Dev. Inst., Hsin-chu, Taiwan). Yen Chiu Pao Kao Shin PinKung Yeh Faaha Yeh Chiu So 1981, 220; 11 no. . C.A. 98,124119p(1983).
- (71) Biotechnol. Lett. 4(3), 177(1982). C.A. 97,9063h(1982).
- (72) Playne, M. J. Res. Rev.-Aust., C. S. I. R. O., Div. Chem. Technol., 34, ~1978. C.A. 93,98398d(1980).
- (73) J. Chin. Inst. Chem. Eng. 12(3), 127(1981). C.A. 96,18628c(1982).
- (74) Appl. Environ. Microbiol. 45(1), 153(1983). C.A. 98,92528c(1983).
- (75) Biotechnol. Lett. 5(1), 29(1983). C.A. 98,85890m(1983).
- (76) J. Ferment. Technol. 63(4), 363(1985). C.A. 103,140253e(1985).
- (77) Krochta, J. M., et al. (West Reg. Res. Cent., U.S. Dep. Agric. Albany, CA 94710 USA). Biotechnol. Bioeng. Symp. 1984, 37. C.A. 103,162006d(1985).
- (78) Eur. Pat: EP 43,071 (Jan. 06, 1982). C.A. 96,141216u(1982).
- (79) Environ. Microbiol. 43(6), 1385(1982). C.A. 97,90368f(1982).
- (80) Chem. Eng. Prog. 80(12), 59(1984). C.A. 102,94290u(1985).
- (81) Clausen, E. G., et al. Eng. Food (Proc. Int. Congr.), 3rd. Ed. McKenna, Brian M., London, 1984. C.A. 102,94311b (1985).
- (82) Fr. Pat: 1903,3340711.
- (83) Ger. Pat: DE 3,224,291 (Mar. 24, 1983). C.A. 98,196380q(1983).
- (84) Am. Chem. Soc. Advan. Chem. 76, 363(1968).
- (85) Fr. Pat: 1,377,853 (Nov. 6, 1964).
- (86) Jpn. Pat: 73 10,449 (Mar. 3, 1973).
U.S. Pat: 3,323,430 (Jun. 27, 1967).
- (87) Brit. Pat: 603,175 (Jun. 10, 1948).
- (88) U.S. Pat: 2,704,294 (Mar. 15, 1955).
U.S. Pat: 3,196,82 (Jul. 20, 1965).
U.S. Pat: 3,282,994 (nov. 1, 1966).

- (89) U.S. Pat: 3,875,225 (Apr. 1, 1975).
 (90) U.S. Pat: 3,156,707 (Nov. 10, 1964).
 (91) Jpn. Pat: 80 167,242 (Dic. 26, 1980). C.A. 95,6514d(1981).
 (92) Jpn. Pat: 77 33,614
 (93) U.S. Pat: US 4,408,071 (Oct. 04, 1983). C.A. 100,5866e(1984).
 (94) Jpn. Pat: JP 60 23,327 (85 23,327) (Feb. 05, 1985). C.A. 102,
 220451n(1985).
 (95) Khim. Ind. 10, 447(1982). C.A. 98,128117j(1983).
 (96) Hydrocarbon Processing 64(11), 116(1985).
 (97) Tetrahedron Lett. 23(31), 3135(1982). C.A. 97,191878p(1982).
 (98) Jpn. Pat: JP 80 55,134 (Apr. 22, 1980). C.A. 93,132083j(1980).
 (99) Azerb. Khim. Zh. 4, 51(1981). C.A. 96,199054(1982).
 (100) Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 11, 220(1972).
Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop 11, 59(1972).
 (101) Eur. Pat: 3,399 (August. 08, 1979). C.A. 92,41350g(1980).
 (102) Eur. Pat: 21,118 (Jan. 09, 1981). C.A. 94,174356b(1981).
 (103) Eur. Pat: EP 126,488 (Nov. 28, 1984). C.A. 102,133964(1985).
 (104) Ger. Pat: DE 3,209,961 (Oct. 14, 1982). C.A. 98,4304y(1983).
 (105) Ger. Pat: 2,311,224 (Sept. 13, 1973).
 (106) U.S. Pat: 3,624,148 (Nov. 30, 1971).
 (107) Jpn. Pat: JP 59 36,546 (84 36,546) (Feb. 28, 1984). C.A. 101,
 110714x(1984).
 (108) Ita. Pat: Rom. 63,731 (Jun. 30, 1978). C.A. 92,22048y(1980).
 (109) Eur. Pat: 18,729 (Nov. 12, 1980). C.A. 94,139236r(1981).
 (110) Fr. Pat: 2,478,626 (Sept. 25, 1981). C.A. 96,70768h(1982).
 (111) Jpn. Pat: JP 59 19,544 (84 19,544) (Feb. 01, 1984). C.A. 101,
 54538d(1984).
 (112) U.S. Pat: 3,240,469 (Jul. 26, 1972).
 (113) Brit. Pat: 1,553,820 (Oct. 10, 1979). C.A. 93,25913h(1980).
 (114) Khim. Prom-st. 6, 326(1982). C.A. 97,164908f(1982).
 (115) Prom-st. Arm. 6, 42(1981). C.A. 95,168474t(1981).
 (116) Vish. L'viv. Politekh. Inst. 163, 33(1982). C.A. 97,12699w
 (1982).
 (117) Prom-st. Arm. 10, 32(1981). C.A. 96,122163h(1982)
 (118) Hydrocarbon Processing 58(11), 121(1979).
 (119) Jpn. Pat: JP 73 78,116 (Oct. 20, 1973)
 (120) J. Catal. 16(2), 204(1970).
J. Catal. 16(2), 220(1970).

- (121) J. Catal. 63(1), 182(1980). C.A. 93,149438b(1980).
- (122) U.S. Pat: SU 4,188,490 (Feb. 12, 1980). C.A. 92,164504t(1980).
- (123) J. Catal. 63(1), 191(1980). C.A. 93,149439c(1980).
- (124) Belg. Pat: 830,828 (Dic. 30, 1975).
- (125) Jpn. Pat: 70 21,490 (70 21,491) (Jul. 21, 1970).
- (126) U.S. Pat: 3,830,847 (Agost. 20, 1974).
- (127) U.S. Pat: 3,423,455 (Jan. 21, 1969).
- (128) Ger. Pat: 2,164,023 (Jul. 6, 1972).
- (129) Ger. Pat: 1,903,190 (Jul. 30, 1970).
- (130) U.S.S.R. Pat: Fr. Demanda 2,420,520 (Oct. 19, 1979). C.A. 92,
147477u(1980).
- (131) Appl. Catal. 6(3), 363(1983). C.A. 99,141888b(1983).
- (132) Neftekhimiya 13(5), 757(1979). C.A. 92,110487w(1980).
- (133) Kinet. Katal. 20(5), 1350(1979). C.A. 92,47830k(1980).
- (134) Neftekhimiya 20(1), 37(1980). C.A. 93,7626n(1980).
- (135) Czech. Pat: CS 194,021 (Feb. 15, 1982). C.A. 97,23300q(1982).
- (136) U.S. Pat: 3,431,297 (Mar. 4, 1969).
Ger. Pat: 2,235,103 (Jul. 17, 1972).
Ger. Pat: 2,354,425 (May 7, 1975).
- (137) U.S. Pat: 4,219,671 (Agost. 26, 1980). C.A. 93,204078m(1980).
- (138) Surf. Technol. 9(3), 195(1979). C.A. 92,76950a(1980).
- (139) U.S. Pat: 4,257,921 (Mar. 24, 1981). C.A. 94,208333j(1981).
- (140) Ger. Pat: 2,059,945 (Jul. 6, 1972).
- (141) U.S. Pat: 3,493,609 (Feb. 3, 1970).
U.S. Pat: 3,505,400 (Apr. 7, 1970).
Jpn. Pat: 75 34,542, 75 34,543, 75 34,544. (Nov. 10, 1975).
- (142) Eur. Pat: EP 41,726 (Dic. 16, 1981). C.A. 96,162142g(1982).
- (143) Hydrocarbon Processing 52(11), 93(1973).
- (144) Hydrocarbon Processing 58(11), 120(1979).
- (145) Ann. Chem. 202, 288(1980).
- (146) Fr. Pat: 36,719 (Jan. 26, 1929).
Fr. Pat: 681,958 (Jan. 11, 1929).
- (147) U.S. Pat: 1,979,518 (Nov. 6, 1935).
- (148) Brit. Pat: 731,549 (692,145) (Jun. 8, 1955).
- (149) Chem. and Met's. - "Chemical Engineering Flow Sheets". Ed. Chemical Engineering, 40th ed., N.Y., 1944.
- (150) Eur. Pat: EP 114,703 (Agost. 01, 1984). C.A. 101,191152n(1984).

- (151) PCT Int. Pat: 81 00,856 (Apr. 02, 1981). C.A. 95,97081z(1981).
- (152) U.S.S.R. Pat: SU 1,108,088 (Agost. 15, 1984). C.A. 101,210571a.
(1984).
- (153) U.S. Pat: US 4,328,125 (May. 04, 1982). C.A. 97,25529v(1982).
- (154) U.S. Pat: US 4,325,834 (Apr. 20, 1982). C.A. 97,8138z(1982).
- (155) J. Mol. Catal. 7(4), 535(1980). C.A. 94,83555z(1981).
- (156) Eur. Pat: EP 65,817 (Dic. 01, 1982). C.A. 98,106814g(1983).
- (157) Jpn. Pat: JP 57 175,140 (82 175,140)(Oct. 28, 1982). C.A. 98,
106818m(1983).
- (158) Eur. Pat: 11,043 (May. 14, 1980). C.A. 94,3753z(1981).
- (159) Eur. Pat: EP 35,458 (Sept. 1981). C.A. 96,34582o(1982).
- (160) Eur. Pat: 13,927 (Nov. 12, 1980). C.A. 94,156327p(1981).
- (161) Eur. Pat: EP 39,652 (Nov. 11, 1981). C.A. 96,68351o(1982).
- (162) Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22(3), 436(1983). C.A. 99,
87613t(1983).
- (163) Nippon Kagaku Kaishi 2, 313(1982). C.A. 96,199034z(1982).
- (164) Ger. Pat: DE 3,323,654 (Jan. 03, 1985). C.A. 102,203612y(1985).
- (165) Fujimoto, K., et al. (Fac. Eng., Univ. Tokyo, Japon 113).
Actas Simp. Iberoam. Catal., 9th. 1984, 2, 1515.
C.A. 102,115507n(1985).
- (166) Eur. Pat: EP 124,160 (Nov. 07, 1984). C.A. 102,78376w(1985).
- (167) Ger. Pat: DE 3,335,595 (Acr. 05, 1984). C.A. 100,212088t(1984).
- (168) Eur. Pat: EP 133,331 (Feb. 20, 1985). C.A. 102,205749x(1985).
- (169) Eur. Pat: EP 120,631 (Oct. 03, 1984). C.A. 102,47734g(1985).
- (170) Fr. Demonde Pat: 2,431,481 (Feb. 15, 1980). C.A. 93,149800p(1981).
- (171) Chemical Technology 1971, 600.
- (172) Catli. Rev. 6,49(1972).
Hydrocarbon Processing 53(11), 103(1974).
- (173) Hydrocarbon Processing 50(11), 115(1971).
- (174) Hydrocarbon Processing 52(11), 92(1973).
- (175) Eur. Pat: EP 31,606 (Jul. 08, 1981). C.A. 96,34592s(1982).
- (176) Eur. Pat: EP 65,323 (Nov. 24, 1982). C.A. 98,106812e(1983).
- (177) Jpn. Pat: JP 58 118,527 (83 118,527)(Jul. 14, 1983). C.A.
99,139360e(1983).
- (178) Jpn. Pat: JP 58 161,327 (84 161,327)(Sept. 12, 1984). C.A.
102,95264a(1985).
- (179) Eur. Pat: EP 83,121 (Jul. 06, 1983). C.A. 99,175225j(1983).

- (180) Eur. Pat: EP 87,869 (Sept. 07, 1983). C.A. 100,5874f(1984).
- (181) Proc. K. Ned. Akad. Wet., Ser. Bi Palaentol., Geol., Phys., Chem., Anthropol. 86(3), 227(1983).C.A. 102,116258u(1985).
- (182) Jpn. Pat: JP 57 126,432 (82 126,432)(Agost. 06, 1982). C.A. 98,56002t(1983).
- (183) Eur. Pat: EP 45,620 (Feb. 10, 1982). C.A. 96,180775v(1982).
- (184) Jpn. Pat: JP 82 67,528 (Apr. 24, 1982). C.A. 97,181736r(1982).
- (185) Jpn. Pat: JP 82 109,732 (Jul. 08, 1982). C.A. 97,162378j(1982).
- (186) Jpn. Pat: JP 82 109,734 (Jul. 08, 1982). C.A. 97,162376g(1982).
- (187) Jpn. Pat: JP 82 62,232 (Apr. 15, 1982). C.A. 97,144377d(1982).
- (188) Jpn. Pat: JP 82 109,733 (Jul. 08, 1982).C.A. 97,162377h(1982).
- (189) Jpn. Pat: JP 82 109,728 (Jul. 08, 1982).C.A. 97,144382b(1982).
- (190) Jpn. Pat: JP 59 25,340 (84 25,340)(Feb. 09, 1984). C.A. 100,212089u(1984).
- (191) Eur. Pat: 22,358 (Jan. 14, 1981). C.A. 95,97027m(1981).
- (192) Eur. Pat: EP 30,110 (Jun. 10, 1981). C.A. 96,34531w(1982).
- (193) Eur. Pat: 21,443 (Jan. 07, 1981). C.A. 94,174337w(1982).
- (194) Jpn. Pat: JP 82 109,729 (Jul. 08, 1982). C.A. 97,144367a(1982).
- (195) Hydrocarbon Processing 49(3), 106(1970).
Hydrocarbon Processing 49(11), 159(1970).
- (196) U.S. Pat: US 4,446,251 (May 01, 1984). C.A. 101,56859h(1984).
- (197) U.S. Pat: 4,235,798 (Nov. 25, 1980). C.A. 94,120801a(1981).
- (198) Jpn. Pat: JP 59 190,934 (84 190,934)(Oct. 29, 1984). C.A. 102,112888b(1985).
- (199) Jpn. Pat: JP 82 109,730 (Jul. 08, 1982). C.A. 97,144381a(1982).
- (200) Jpn. Pat: JP 82 109,731 (Jul. 08, 1982). C.A. 97,162379k(1982).
- (201) Jpn. Pat: JP 59 78,130 (84 541,30)(May 04, 1984). C.A. 101,110367m(1984).
- (202) Ger. Pat: DE 3,203,060 (Agost. 04, 1983). C.A. 99,139344c(1983).
- (203) Ger. Pat: 2,314,427 (Oct. 18, 1979). C.A. 92,79362a(1980).
- (204) Ger. Pat: DE 3,318,210 (Nov. 29, 1984). C.A. 102,61302j(1985).
- (205) Ger. Pat: 2,325,593 (Dic. 20, 1973). C.A. 92,214896v(1980).
- (206) Eur. Pat: EP 49,863 (Apr. 21, 1982). C.A. 97,109558a(1982).
- (207) Ger. Pat: 2,825,495 (Dic. 20, 1979). C.A. 92,163583f(1980).
- (208) Ger. Pat: 2,850,201 (Jun. 04, 1980). C.A. 93,149806v(1980).
- (209) Ger. Pat: 2,850,110 (Jun. 04, 1980). C.A. 93,149807w(1980).
- (210) Jpn. Pat: JP 59 190,936 (84 190,936)(Oct. 29, 1984). C.A.

- 102,112877x(1985).
- (211) Jpn. Pat: JP 58 67,641 (83 67,641)(Apr. 22, 1983). C.A. 99,
70222s(1983).
- (212) U.S. Pat: US 4,366,259 (Dic. 28, 1982). C.A. 98,91408b(1983).
- (213) U.S. Pat: US 4,362,822 (Dic. 07, 1982). C.A. 98,106823j(1983).
- (214) Jpn. Pat: JP 58 172,331 (83 172,331)(Oct. 11, 1983). C.A.
100,176854d(1984).
- (215) Jpn. Pat: JP 59 190,935 (84 190,935)(Oct. 29, 1984). C.A.,
102,112879z(1985).
- (216) Organometallics 3(1), 62(1984). C.A. 100,36113m(1984).
- (217) Jpn. Pat: JP 58 180,436 (83 180,436)(Oct. 21, 1983). C.A.
101,72277x(1984).
- (218) Jpn. Pat: JP 59 164,738 (84 164,738)(Sept. 17, 1984). C.A.
102,63979w(1985).
- (219) Chem. Lett. 1984(9), 1611. C.A. 102,45435m(1985).
- (220) Jpn. Pat: JP 59 31,730 (84 31,730)(Feb. 20, 1984). C.A. 101,
54572k(1984).
- (221) Jpn. Pat: 80 145,635 (Nov. 13, 1980). C.A. 94,139238t(1981).
- (222) U.S. Pat: 3,816,513 (Jun. 11, 1974).
Ger. Pat: 2,147,115 (Mar. 23, 1972).
- (223) Ger. Pat: 2,240,778 (Mar. 01, 1973).
Ger. Pat: 2,109,025 (Sept. 09, 1971).
- (224) Fr. Pat: 2,259,077 (Sept. 26, 1975).
- (225) Jpn. Pat: 81 104,839 (Agost. 20, 1981). C.A. 95,203357f(1981).
- (226) Ger. Pat: DE 3,236,351 (Apr. 12, 1984). C.A. 101,130239z(1984).
- (227) U.S. Pat: 4,194,056 (Mar. 18, 1980). C.A. 93,7665z(1980).
- (228) Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem. 38(1), 38(1985). C.A. 102,
133950f(1985).
- (229) Jpn. Pat: JP 57 159,736 (82 159,736)(Oct. 01, 1982). C.A.
98,34257o(1983).
- (230) Eur. Pat: EP 60,695 (Sept. 22, 1982). C.A. 98,16300g(1983).
- (231) Eur. Pat: EP 118,151 (Sept. 12, 1984). C.A. 102,24118v(1985).
- (232) J. Org. Chem. 47(27), 5424(1982). C.A. 98,16259a(1983).
- (233) Neth. Pat: Nl 8202,188 (Dic. 16, 1982). C.A. 98,125425x(1985).
- (234) Jpn. Pat: 81 73,040 (Jun. 17, 1981). C.A. 95,149967q(1981).
- (235) Eur. Pat: EP 109,212 (May 23, 1984). C.A. 101,72282v(1984).
- (236) Eur. Pat: EP 45,637 (Feb. 10, 1982). C.A. 96,180799f(1982).
- (237) Jpn. Pat: 81 22,745 (Mar. 03 1981). C.A. 95,80169m(1981).

- (238) Jnp. Pat: 81 83,439 (Jul. 08, 1981). C.A. 96,34571j(1982).
- (239) Ger. Pat: DE 3,335,694 (Apr. 05, 1984). C.A. 100,194024n(1984).
- (240) Gidroliz. Lesokhim. Prom-st. 1983(1), 24. C.A. 98,145410s(1983).
- (241) Sieber R. H. and Miller S.A.-"Ethylene and It's Industrial Derivatives", Ernest Benn, Ltd., Londres, 1969.
- (242) Chem. Ind. Londres 476(1966).
- (243) Emanuel N. M., et al.-"Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbons", Ed. Plenum Press, N.Y., 1967.
- (244) Hydrocarbon Processing 51(11), 76(1972).
- (245) Platinum Metals, Rev. 19, 12(1975).
- (246) Rev. Chim. Bucharest 24, 875(1974).