

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**Estudio Técnico y de Innovaciones Tecnológicas en los Procesos
de Obtención de Acido Acético**

T E S I S

Que para obtener el título de

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A:

PEDRO MIGUEL NASSAR DAW.

327

CIUDAD UNIVERSITARIA

México, D. F.

1 9 7 6



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS
1976

CLAS _____
ABO _____
FECHA 317 _____
PROC _____
S. _____



QUÍMICO

Presidente. Prof. Eduardo Rojo y de Regil.

Vocal. Prof. Antonio Frías Mendoza.

Jurado asignado
originalmente,
según el tema.

Secretario. Prof. Arturo López Torres.

Primer Suplente. Prof. Alfredo Echegaray Alemán.

Segundo Suplente. Prof. Mario Ramírez y Otero.

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química.

Nombre completo y firma del sustentante: Pedro Miguel Nassar Daw.

F I R M A

Nombre completo y firma del asesor del tema: Prof. Antonio Frías M

F I R M A

A MIS PADRES:

MIGUEL NASSAR H.

ANTONIETA DAW DE NASSAR.

EN AGRADECIMIENTO POR TODOS SUS SACRIFICIOS
Y SU GRAN ESFUERZO EN LA EDUCACION DE SUS -
HIJOS.

A MI ESPOSA:

ESTHER

POR EL CARIÑO Y EL APOYO QUE ME BRINDA
PARA VER CUMPLIDAS NUESTRAS ILUSIONES.

A MIS HERMANOS:

MIGUEL

ARLETTE

TANY

JOSE LUIS

POR TODO LO VIVIDO

JUNTOS.

A MI ESCUELA
CUMPLIMIENTO DE MIS ASPIRACIONES.

A MIS MAESTROS
LUZ DE MIS ASPIRACIONES.

A TODOS USTeDES.

C O N T E N I D O

| | Pág. |
|--|------|
| CAPITULO I.- Introduoción | 1 |
| CAPITULO II.- Descripción de Procesos Existentes | 4 |
| Proceso Chiayi | 4 |
| Proceso BASF | 8 |
| Proceso Bayer | 13 |
| Proceso Monsanto | 19 |
| Proceso Hoeshst. | 22 |
| Proceso Sonoco | 27 |
| Proceso FMC | 31 |
| CAPITULO III.- Factores Limitantes | 34 |
| Efectos en la Alimentación | 34 |
| Efectos de Presión y Temperatura | 36 |
| Efectos de Catalizador | 37 |
| CAPITULO IV.- Capacidad de Fabricación y Mercado en Méx.. | 40 ✓ |
| Industrias Consumidoras en el País | 44 ✓ |
| Normas de Compra | 46 ✓ |
| Producción Nacional. | 47 ✓ |

| | Pág. |
|--|------|
| Competencia | 49 |
| Localización de Materia Prima. | 52 ✓ |
| Situación Legal y Patentes | 52 |
| CAPITULO V.- Innovaciones Tecnológicas | 54 |
| Por Carbonilación de Metanol. | 55 |
| Por Oxidación de Hidrocarburos. | 59 |
| Por Oxidación de Acetaldehído | 60 |
| CAPITULO VI.- Conclusiones | 62 |
| Apéndice. | 65 |
| Referencias Bibliográficas. | 73 |

CAPITULO I.-INTRODUCCION

El objetivo del presente estudio, es la de realizar un -
breve análisis comparativo desde un punto de vista técnico, -
de los diversos procesos que existen y se trabajan en la industr
tria para la elaboración del ácido acético, así como su evoluci
ción y las mejoras tecnológicas que con el transcurso del tiempo
se han venido efectuando a estos procesos.

En la actualidad, nuestro país, que se encuentra dentro -
de una etapa de desarrollo, el cual ha sido frenado en su acel
eración debido a que su rápida industrialización se lleva a -
cabo muchas veces mediante tecnologías importadas que resultan
inadecuadas y en desacuerdo con los recursos y necesidades existi
tentes.

La carencia en general de tecnología propia obliga a adq
quirir una importada, para lo cual es muy necesario e importante
efectuar una cuidadosa revisión de todos los procesos que -

se conozcan, para así seleccionar la tecnología más adecuada de acuerdo con las necesidades propias.

Este trabajo debe analizar y evaluar en forma consisa y clara los diferentes procesos y factores que influyen en la obtención del ácido acético, para cumplir con su objetivo mediante:

1.- La descripción y análisis de los siete procesos existentes para la producción del ácido acético.

a).- Proceso Chiayi; por fermentación sumergida.

b).- Proceso BASF y Monsanto; vía metanol y monóxido de carbono.

c).- Proceso BAYER; partiendo de n-Butenos.

d).- Proceso Hoechst; a partir de acetaldehído.

e).- Proceso Sonoco; de soluciones de carbón.

f).- Proceso FMC; vía Acetaldehído y óxido de propileno.

2.- El análisis de los factores que limitan a cada uno de

estos procesos y sus efectos y consecuencias.

3.- Un breve estudio sobre el futuro de la producción y mercado del ácido acético en México.

4.- La descripción de las innovaciones tecnológicas y - las causas que las han motivado, y así obtener conclusiones - importantes que pueden ser de utilidad para quien necesite de este trabajo.

CAPITULO II. DESCRIPCION DE PROCESOS EXISTENTES.

2.1.- ACIDO ACETICO POR FERMENTACION SUMERGIDA.

PROCESO: Chiayi.

APLICACION: Obtención de ácido Acético Glacial.

CARGA: Melaza y Alcohol Etílico (95%).

LUGAR: Taiwan, China Nacionalista.

2.1.1.-DESCRIPCION: Al principio del proceso y tan pronto como se tiene la mezcla conteniendo 1-2% de alcohol etílico (95%), 1-2% de melaza y nitrógeno en nutrientes, es inoculada por la bacteria del ácido acético (acetobacter), activada en un rango de temperatura entre 28° y 40°C.

Esta clase de bacteria produce ácido arriba del 11% en la mezcla, y da una eficiencia en la fermentación del 95%.

La mezcla es agitada al pasarle una corriente de aire durante 48 - 60 hr. hasta que el contenido de ácido acético sea aproximadamente del 10%. El alcohol en la mezcla se debe

mantener en una relación de 1:2 durante el primer estado de la fermentación, por una regular adición de alcohol etílico (95%). deteniéndose durante los siguientes estados de la fermentación, causando esto, que el contenido de alcohol en la mezcla sea cerca del 0.5%.

Cuando el contenido de ácido acético alcanza una concentración del 10%, la mezcla se remueve con acetato de etilo como solvente, efectuándose una extracción continua a contracorriente liq - liq. en una relación 2:1 entre el solvente y la mezcla.

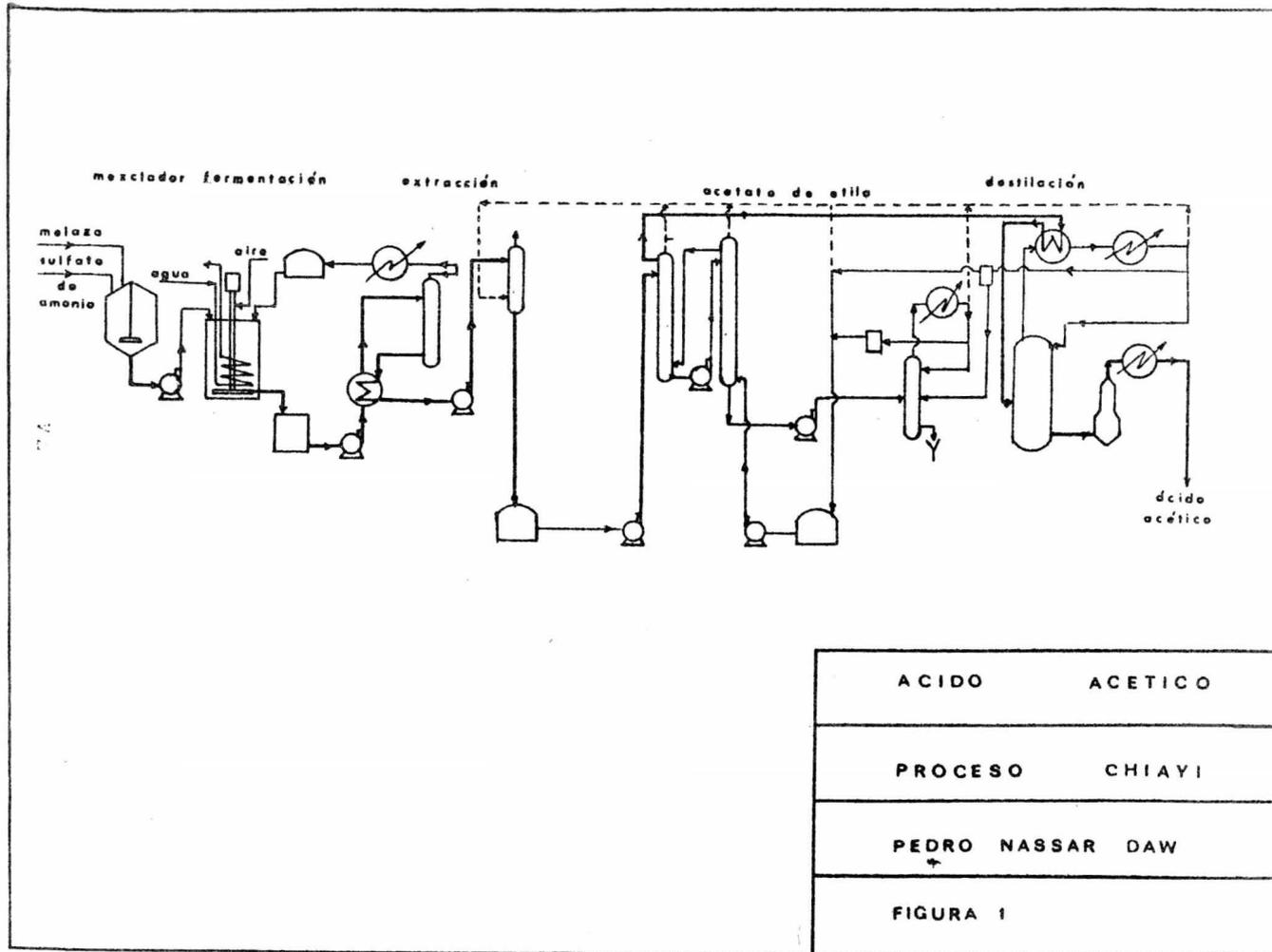
El residuo de la mezcla queda con un contenido de 0.1 a 0.2% de ácido acético, siendo la eficiencia de la extracción de 98-99%.

El extracto se alimenta a una columna de concentración, en donde el solvente y el agua se destilan azeotropicamente, obteniéndose el ácido acético concentrado, que se redestila para tener el ácido acético glacial.

En este proceso, para producir una tonelada de ácido acé-

tico se requiere:

| | |
|---|----------|
| Alcohol Etilico (95) - - - - - | 860 kg. |
| Melaza. - - - - - | 500 kg. |
| Sulfato de Amonio (nutriente) - - - - - | 10 kg. |
| Acetato de Etilo. - - - - - | 30 kg. |
| Electricidad - - - - - | 900 kwh. |
| Vapor - - - - - | 12 ton. |
| Agua a 87°F - - - - - | 720 ton. |



| | |
|----------|------------|
| ACIDO | ACETICO |
| PROCESO | CHIAYI |
| PEDRO | NASSAR DAW |
| FIGURA 1 | |

2.2.- OBIENCION DE ACIDO ACETICO VIA METANOL Y MONOXIDO DE -

CARBONO.

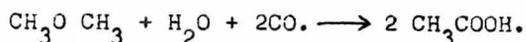
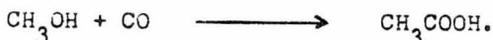
PROCESO: BASF (Badische Anilin & Soda-Fabrik AG).

APLICACION: Proceso continuo de Alta Presión para Producir Acido Acético.

CARGA: Metanol o éter dimetílico y Monóxido de Carbono.

FECHA: 1965.

2.2.1.-DESCRIPCION: La base de este proceso es la siguiente-reacción;



La conversión se hace a una temperatura de 250°C y una presión de 650 ATM, en fase líquida, con presencia de agua y utilizando como catalizador yoduro de cobalto disuelto.

En la síntesis; la reacción es continuamente alimentada con metanol o éter dimetílico y monóxido de carbono. Teniéndose un calor de reacción de 530,000 Kcal por tonelada de ácido acético producido, este calor de reacción disminuido --

con el gas frío que fluye en la entrada, por lo que requiere un calentamiento entre 40° - 80°C. que se obtiene al pasar un precalentador.

El ácido crudo y el gas que no reaccionó, se descargan por la cabeza del reactor, con una presión de 10 atm. antes de enfriarlos. El ácido crudo se transfiere a un consumidor. Para la recuperación del yoduro de metilo que se forma, el gas se lava con el metanol que se utilizará en el proceso, el metanol se combina con el fluido sin ser necesario un tratamiento adicional y el gas lavado se inyecta para la generación de energía.

Unicamente los subproductos con un mayor punto de ebullición que el ácido acético, se separan. Los otros compuestos son recirculados al reactor para después mezclarlos nuevamente con el metanol alimentado, neutralizando y realizando una separación catalítica con yoduro de cobalto, que se descarga de la columna es una solución de agua y ácido acético.

El catalizador libre de ácido se deshidrata y purifica en un deshidratador por medio de una destilación azeotrópica.

Conforme se retarda la velocidad de reacción, la mezcla agua-vapor-subproductos formada en la reacción, es separada - por fases.

En el sumidero del deshidratador, el ácido acético se libera del agua, y el ácido fórmico que se forma es recuperado. Obteniendo finalmente ambos productos; ácido acético con 99.8% de pureza y los subproductos mezclados, libres de ácido acético.

Para la producción de 100 kg. de ácido acético, se requieren:

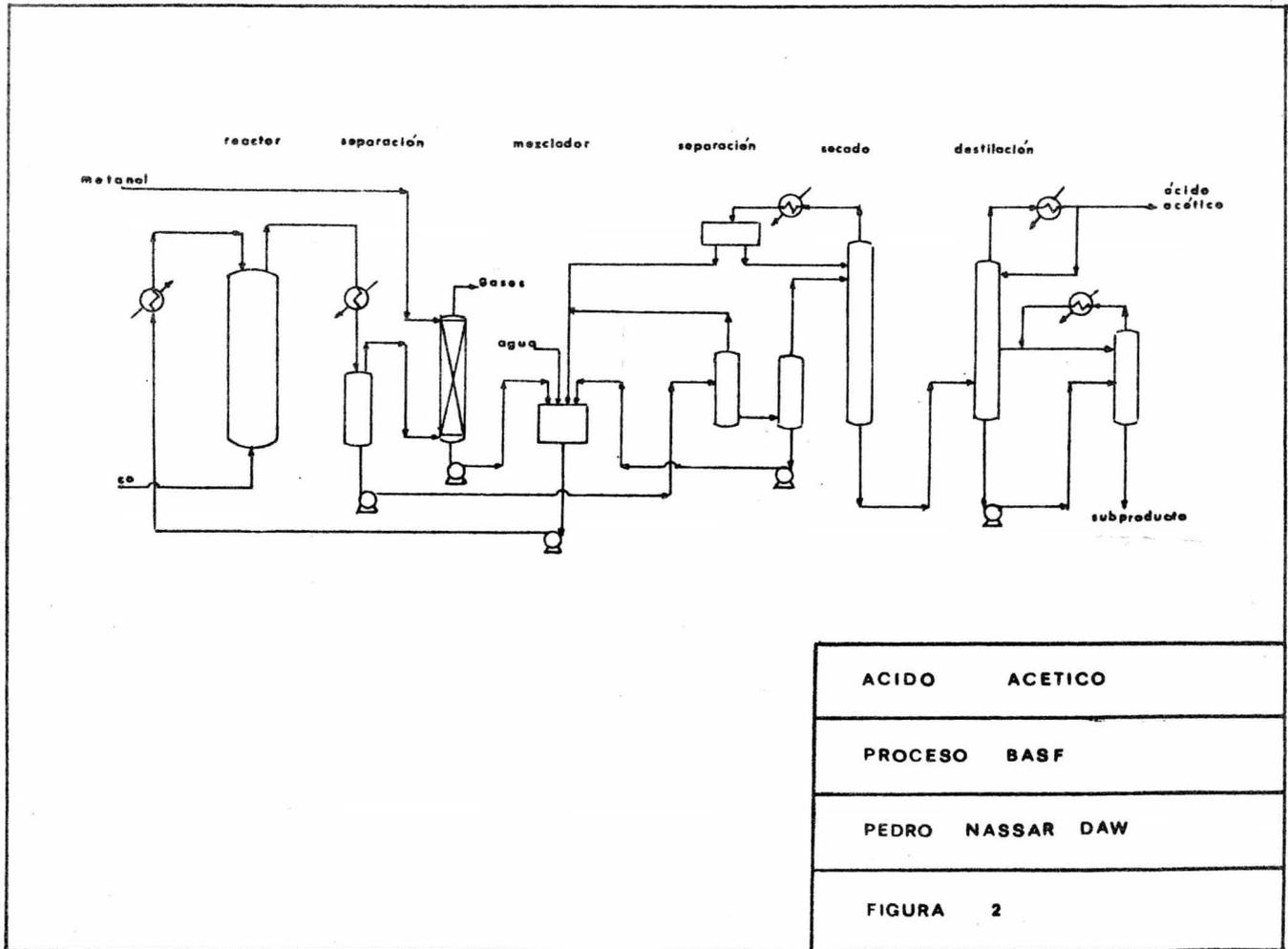
Metanol puro - - - - - 60 kg.

(o el equivalente de éter dimetílico).

Monóxido de carbono - - - - - 62 N m³.

Por cada 100 kg. de ácido acético, se obtienen los siguientes subproductos: 2 kg. de ácido propiónico y 2 kg. de com

puestos con puntos de ebullición más altos.



| | |
|---------|------------|
| ACIDO | ACETICO |
| PROCESO | BASF |
| PEDRO | NASSAR DAW |
| FIGURA | 2 |

2.3.- OBTENCION DE ACIDO ACETICO PARTIENDO DE N-BUTENOS.

PROCESO: Farbenfabriken Bayer A. G.

APLICACION: Proceso Basado en la Oxidación de Acetato -
de Butilo para obtener Acido Acético.

CARGA: n-Buteno y Acido Acético.

LUGAR: Lever Kusen Alemania.

FECHA: 1970.

2.3.1.-DESCRIPCION: En Europa y Japón, la destilación fraccio-
nada de la Nafta es muy empleada especialmente para producir -
olefinas y diolefinas, obteniendo grandes cantidades de hidro-
carburos C₄, (Butadieno, Isobuteno, n-Buteno y Butano), de los
cuales se separa el n-buteno, que es el más abundante en la -
mezcla (80%).

El n-Buteno reacciona con el ácido acético formando ace-
tato de butilo secundario, el cual a su vez es oxidado facil-
mente en su fase líquida, obteniéndose una mayor cantidad de -
ácido acético que el alimentado.

La reacción que se efectúa es la siguiente:



De las tres moles de ácido acético que se obtienen una se recircula al reactor, obteniéndose 2 moles de ácido acético por 1 molde n-buteno empleada.

El primer paso del proceso consiste en la reacción de n-Buteno con ácido acético en un reactor en cascada, de donde sale en fase líquida. La conversión de n-butenos es entre 50 80% dependiendo de las condiciones de reacción y la concentración del buteno alimentado. La temperatura de reacción está entre 100 - 120°C. y la presión entre 15 y 25 atm.

El catalizador que se utiliza es una resina ácida de cambio iónico, la cual es diferida durante la reacción y después se separa a la salida del líquido, por medio de una centrifuga que la regresa al reactor. En la cabeza de la centrifuga,

la presión se reduce para enviar el fluido a la subsiguiente columna. El producto crudo liberado del catalizador se alimenta a la columna de separación, en la cual, los hidrocarburos que no reaccionaron se separan de la solución de acetato de butilo y ácido acético que quedan en el fondo de la columna, para ser oxidados.

El acetato de butilo, producto de la reacción, se oxida en su fase líquida a una temperatura de 200°C. y una presión de 60 atm aproximadamente, sin catalizador.

El diseño fundamental del reactor, es una torre vacía - provista con un generador de vapor para disipar el calor de reacción. El oxidante que se emplea es aire que se alimenta al reactor por medio de un compresor. En la parte de arriba del reactor se encuentra un separador, en donde los gases - que fluyen del reactor son lavados con ácido acético y los gases de salida conteniendo oxígeno son lavados por medio de

una combustión que se efectúa en un horno, en donde a su vez se calientan y se abate su presión, la energía obtenida se aprovecha para operar el compresor de aire. El aire entra al reactor por la parte inferior, provocando la disipación del calor de reacción a través del generador de vapor.

El ácido acético crudo, que se forma durante la reacción se extrae del reactor y se alimenta a la sección de destilación.

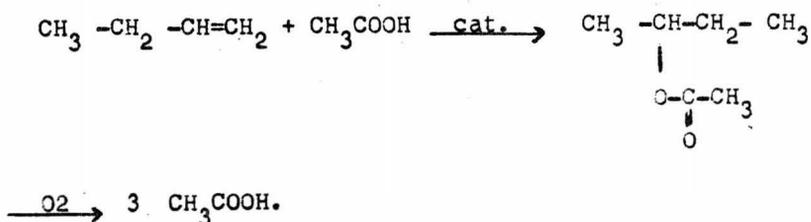
En la primera columna de destilación azeotrópica, el acetato de butilo que no reaccionó se extrae con agua, al mismo tiempo que los subproductos volátiles formados durante la reacción, siendo retornados al reactor de oxidación. Para la formación del azeótropo, es requerida el agua recirculada.

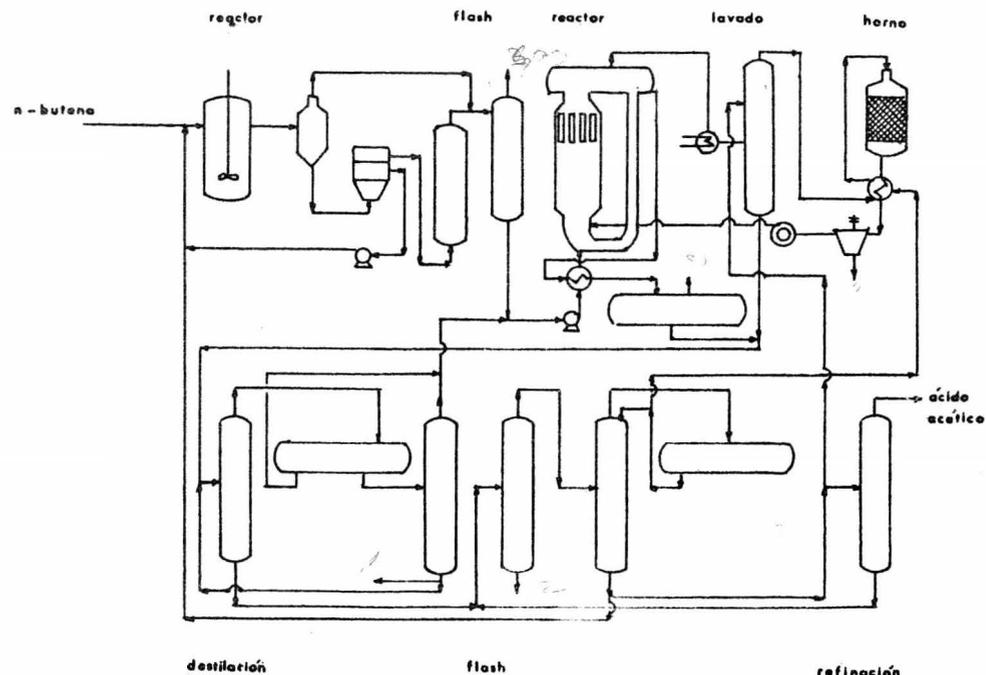
El ácido acético crudo se extrae y se libera de impurezas con alto punto de ebullición, por medio de flasheo.

Subsecuentemente, el ácido fórmico formado se remueve por la parte superior de la columna de destilación, alimentándolo al horno y en el camino se le elimina el calor de combustión, el cual es usado para calentar los gases formados en la reacción.

El ácido acético se redestila en una columna de refinación, siendo regresado al flash el producto pobre en rendimiento, y el ácido acético concentrado se obtiene por la parte superior de la columna.

Para la producción de una tonelada de ácido acético se requieren 0.8 tons.³ de n-Buteno.





| | |
|---------|------------|
| ACIDO | ACETICO |
| PROCESO | BAYER |
| PEDRO | NASSAR DAW |
| FIGURA | 3 |

2.4.- OBTENCION DE ACIDO ACETICO PARTIENDO DE METANOL Y MONOXIDO DE CARBONO A BAJA PRESION.

PROCESO: Monsanto.

APLICACION: Proceso de Baja Presión para producir Acido acético.

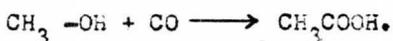
CARGA: Metanol y Monóxido de Carbono.

LUGAR: Texas City Tex. USA.

FECHA: 1970.

2.4.1.-DESCRIPCION.

La base de este proceso es practicamente la misma que - utiliza el proceso BASF¹.



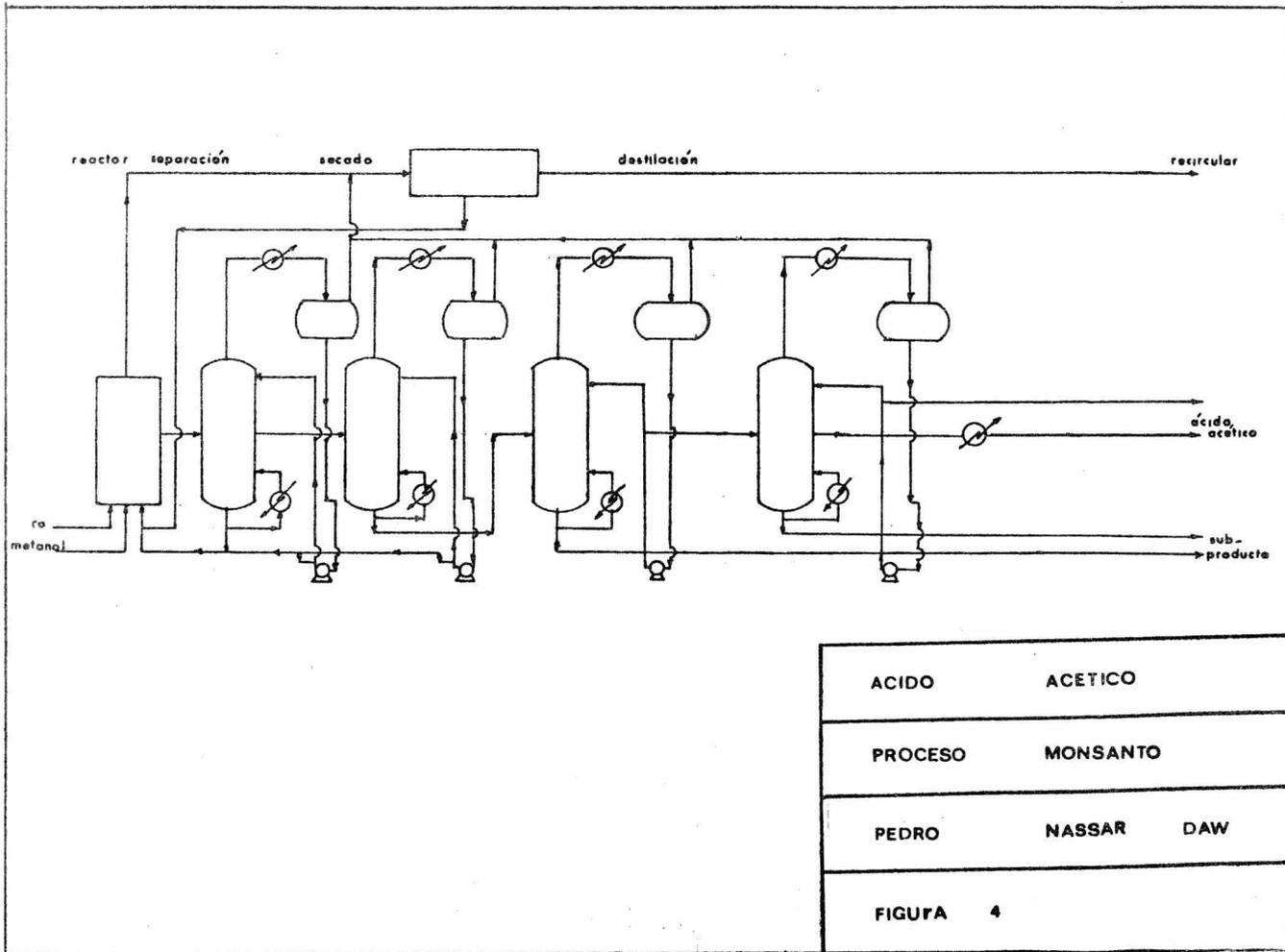
La reacción se efectúa a una temperatura entre 175-245°C. y una presión de 1-15 atm solamente, en su fase líquida, con - presencia de agua y utilizando como catalizador esencial el - Rodio.

El ácido acético es generalmente separado de los subproductos por medio de una destilación azeotrópica, paso, que en el proceso que estamos describiendo, es eliminado, por la baja

1.-El proceso BASF lo describimos en el inciso 2.2.

cantidad de subproductos que se obtienen, pues solo se encuentra una cantidad muy pequeña de hidrógeno y bióxido de carbono, así como una cantidad muy pequeña también de ácido propiónico.

El proceso principia con una alimentación continua de metanol y monóxido de carbono al reactor, que pasan a una columna de separación y de ahí a una de secado, donde se elimina el agua, siendo recirculada al reactor nuevamente, el producto pasa por dos columnas de destilación antes de obtenerse listo para ser almacenado, desechando el escaso subproducto - que se forma.



| | |
|---------|---------------|
| ACIDO | ACETICO |
| PROCESO | MONSANTO |
| PEDRO | NASSAR DAW |
| FIGURA | 4 |

2.5.- PROCESO PARA LA OBTENCION DE ACIDO ACETICO A PARTIR DEL ACETALDEHIDO.

PROCESO: Farbwerken Hoechst.

APLICACION: Obtención de Acido Acético y Anhídrido Acético por Oxidación del Acetaldehido.

CARGA: Acetaldehido, Acetato de Etilo y Acido Acético.

LUGAR: Alemania Federal.

FECHA: 1956.

2.5.1.- DESCRIPCION: La obtención del ácido acético y el anhídrido acético se inicia partiendo de una mezcla de acetaldehido, ácido acético, acetato de etilo y el catalizador que se disuelve en ella. Esta mezcla se conduce a la parte superior de una torre de oxidación, mientras que por su parte inferior se hace llegar oxígeno. La temperatura de la torre se mantiene a 50 - 70°C mediante un sistema de refrigeración. El proceso trabaja de un modo totalmente continuo.

El producto bruto fluye por la parte inferior de la torre a través de un refrigerante y es conducido inmediatamente a otra columna, en cuya parte inferior se forma, en la fa-

se vapor, el azeótropo acetato de etilo- agua, con un 8% de - agua que hierve a 69°C . Con ello se separa el agua de la mezcla líquida de anhídrido acético y ácido acético, que se retira para someterla a destilación.

El resto del aldehído contenido todavía en el azeótropo, se separa de éste por destilación y retorna al ciclo de reac- ción.

El acetato de etilo con agua pasa a una columna donde - vuelve a formarse el azeótropo de bajo punto de ebullición y - sale a 69°C por su cabeza, mientras que el éster anhidro que - queda como residuo se somete a una nueva destilación.

El azeótropo, una vez frío, se desdobra en dos capas: - la inferior acuosa y la superior de éster con un 4% de agua; - esta última retorna a la columna, en la que vuelve a formarse- el azeótropo con un 8% de agua. De esta manera, el agua que - llega a la columna es eliminada constantemente de ésta por me- dio del éster, mientras que por su parte inferior se recoge el acetato de etilo que regresa al reactor.

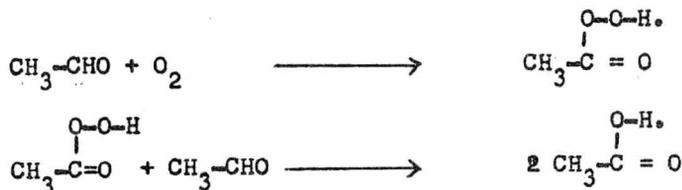
La mezcla que contiene ácido acético, anhídrido acético y el catalizador, se lleva a una columna de destilación por cu

ya cabeza se destila el ácido acético, que se conduce a un depósito. Por la parte inferior de la columna se retira el anhídrido, se lleva a otra columna de destilación y se destila en vacío.

De los residuos de estas dos últimas destilaciones, se separa la solución del catalizador y se le hace retornar también al reactor.

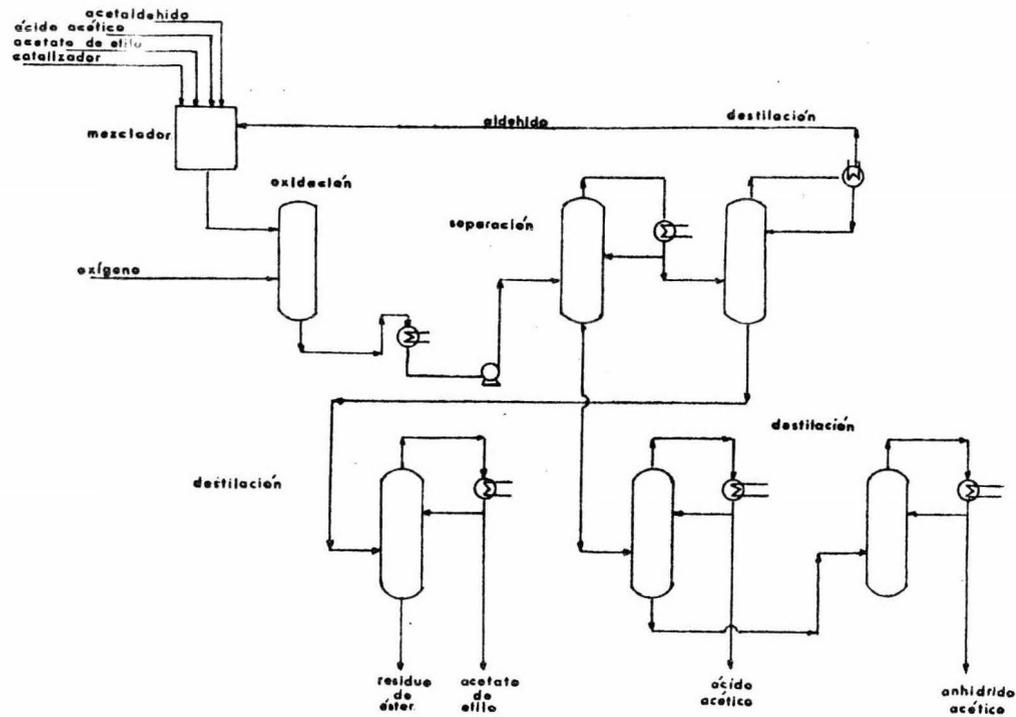
Como se exigen especificaciones muy rigurosas para los dos productos principales, se destilan una vez más en columnas de purificación (no representadas en el diagrama de flujo) para separar de ellos toda traza de impurezas.

Este proceso se funda en que el acetaldehído, disuelto en una mezcla de ácido acético y acetato de etilo, es oxidado inmediatamente, con fuerte desarrollo de calor, cuando hay también disueltos determinados acetatos metálicos, teniendo como producto intermediario de la oxidación al ácido peracético.



No debe permitirse que se concentre el ácido peracético formado por la oxidación del acetaldehído, por ser muy explosivo; para ello se controla la temperatura evitando que durante la oxidación exceda de los 50°C , temperatura a la que el perácido no es peligroso y reacciona rápidamente con el aldehído para formar el ácido acético.

En el proceso se emplea como catalizador una combinación de acetatos de cobre y de cobalto.



| | |
|---------|------------|
| ACIDO | ACETICO |
| PROCESO | HOEHST |
| PEDRO | NASSAR DAW |
| FIGURA | 5 |

2.6.- PROCESO PARA EXTRACCION DE ACIDO ACETICO Y ACIDO FORMICO, PARTIENDO DE SOLUCIONES DE SULFITO, APLICADO A LOS- DESECHOS DE PULPA EN LA FABRICACION DE PAPEL.

PROCESO: Sonoco.

APLICACION: Extracción de Acido Acético y Acido Fórmico.

CARGA: Carbón en Solución y Acido Sulfúrico.

LUGAR: New York U.S.A.

FECHA: 1960

2.6.1.- DESCRIPCION: Este proceso desarrollado por la firma Sonoco Products Co., fué con el fin de solucionar el problema de la contaminación de las aguas.

Las soluciones de carbón, que son residuos en la fabricación de papel, se reprocesan para evitar la contaminación de las aguas, y a su vez obtener ácido acético y ácido fórmico.

La solución de carbón concentrada al 45% es mezclada con ácido sulfúrico en proporciones estequiométricas con el único fin de acidificarse, para de esta manera liberar a los ácidos acético y fórmico de sus sales correspondientes.

El ácido acético y el ácido fórmico se extraen de la so-

lución acidificada con una solución de metil etil cetona como solvente.

El residuo de la extracción, se separa para remover el metil etil cetona sobrante, siendo después evaporada, para poder aislar los sólidos resultantes, que son embarcados a la planta de papel por su utilidad.

De la columna de extracción, el caudal de metil etil cetona y los ácidos, se envía a un separador, en donde se separan y el metil etil cetona se recircula.

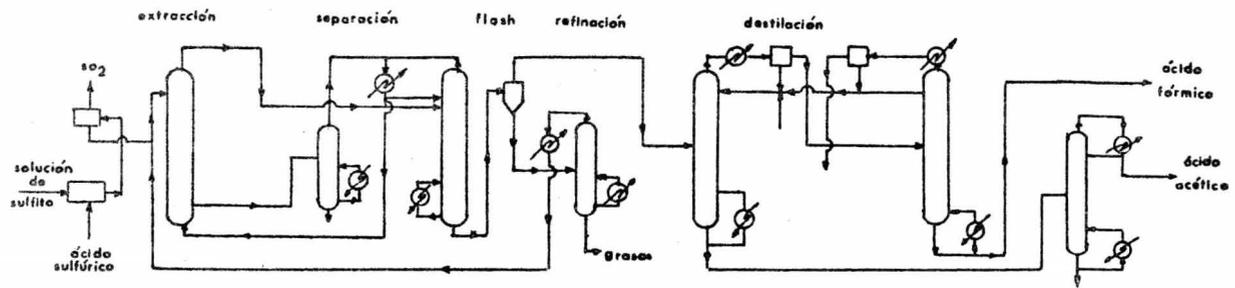
La mezcla de ácidos que salen por el fondo del separador se calienta y se envía a un tanque de flasheo, con los compuestos orgánicos más pesados, que son sedimentados y separados de la mezcla de ácidos acético y fórmico, pasándolos a una columna de destilación, en donde los ácidos que quedaron se destilan y se recirculan mandándolos al extractor. Las resinas y grasas que se separan de la mezcla en la destilación son en

viadas para su procesamiento.

La mezcla de ácidos, acético y fórmico, que salen del tanque de flasheo se condensa y se alimenta a una columna de destilación azeotrópica en donde se separan con dicloroetileno.

Del fondo de la columna se obtiene esencialmente ácido acético glacial además de otros ácidos orgánicos y furfural. Esta corriente se bombea a una columna de refinación final en donde se obtiene por la cabeza ácido acético glacial con 99.5% de pureza.

La mezcla de ácido fórmico - dicloro etileno - agua que sale de la columna de destilación azeótropica por la cabeza, se condensa y por decantación se le separa el dicloro etileno que se recircula, enviándolo a la columna de destilación. El ácido fórmico se envía a una columna de refinación fraccionada que lo purifica del dicloro etileno restante, obteniéndose el ácido fórmico del fondo de la columna con una pureza del 90%.



| | | |
|---------|---------|-----|
| ACIDO | ACETICO | |
| PROCESO | SONOCO | |
| ° PEDRO | NASSAR | DAW |
| FIGURA | 6 | |

2.7.- PROCESO PARA LA OBTENCION DE GLICERINA Y ACIDO ACETICO -

PARTIENDO DE ACETALDEHIDO Y OXIDO DE PROPILENO.

PROCESO: FMC.

APLICACION: Obtención de Acido Acético y Glicerina.

CARGA: Acetaldehido y Oxido de Propileno.

LUGAR: Bayport, Texas.

FECHA: 1969.

2.7.1.- DESCRIPCION: Se trata de un proceso para sintetizar Acido Acético y Glicerina partiendo del Acido Peracético y Alcohol Alílico.

Primeramente, en un reactor se oxida Acetaldehido para -- obtener el Acido Peracético, simultaneamente en otro reactor -- catalítico se convierte Oxido de Propileno en Alcohol Alílico.

Se hacen reaccionar los dos productos obtenidos para obtener una mezcla de Glicedol y Acido Acético.

El Glicedol se hidroliza para separarlo del Acido Acético --

co, obteniendo Glicerina y el Alcohol Alílico como subproducto.

En este proceso se obtiene un rendimiento aceptable de Acido Acético (40%) con una pureza de 95%.

Para efectuar la Oxidación del Acetaldehído y convertirlo a Acido Peracético, se utiliza aire, y para la isomerización del Oxido de Propileno y Alcohol Alílico se emplea Fosfato de Litio como catalizador.

La mayor ventaja económica que tiene este proceso es que para efectuar la reacción del Alcohol Alílico y el Acido Peracético no necesita la ayuda de catalizador alguno, efectuándose la reacción en fase líquida y a presión y temperatura ordinarias, independientemente de que resulta muy ventajoso también, la cantidad de subproductos y su valor en el mercado.

Para producir 45 millones de libras anuales de Acido Acético, 40 millones de Glicerina y 38 millones de alcohol Alílico

co simultaneamente, se consume 45 millones de libras anuales de Acetaldehido y entre 35 y 45 millones de óxido de propileno.

CAPITULO III.- FACTORES LIMITANTES.

En este capítulo, se efectua una superflua revisión de - los factores limitantes intrínsecos de cada uno de los procesos, los cuales, al sufrir alguna modificación pueden conducir al establecimiento de innovaciones tecnológicas y así obtener posiblemente ventajas en rendimiento, capacidad, eficiencia y bajo costo.

Toda limitación estriba una razón, y en este trabajo se - tiene que las propiedades físicas y químicas del ácido acético están en función de las condiciones de operación del proceso, - que a su vez son función del tipo de equipo que se utiliza.

Del análisis propiedades.- Condiciones de Operación. - - Equipo nacen los factores que limitan a los procesos.

3.1.- EFECTO EN LA COMPOSICION DE LA ALIMENTACION.

La pureza que debe tener la materia prima, es un factor - que se refleja en el rendimiento y en las propiedades físicas y químicas del producto, afectando también en la vida del catalizador (envenenamiento), tiempo de reacción (retardándola) y aumentando la cantidad de subproductos.

La composición de la materia prima en la alimentación - debe ser equimolecular para evitar de esa forma consumos pará sites.

PUREZA DE MATERIA PRIMA:

| <u>PROCESO.</u> | <u>PUREZA.</u> |
|-----------------|-----------------------------------|
| Chiayi. | Alcohol Etilico (95%) |
| BASF * | Metanol o Eter Dimetilico. (98%). |
| Bayer ** | n-Buteno (80 %). |
| Monsanto. | Metanol (98 %). |
| HOEHST. | Acetaldehido (90%). |
| Sonoco. | Carbón Soluble (45%) |
| FMC. | Acetaldehido (90 %). |

* El metanol puede ser sustituido por eter dimetilico sin sufrir bajas en el rendimiento, ni en la pureza del producto.

**La conversión de n-butenos es de un 60% a un 70% trabajandolo con ese grado de pureza, y tiene un rendimiento muy - elevado, solo requiere 0.8 ton³. para producir una tonelada de ácido acético.

3.2.- EFECTOS DE PRESION Y TEMPERATURA.-

a).- Se deben evitar las variaciones de Presión y temperatura, porque desfavorecen la constante de reacción.

b).- El trabajar con presiones y temperaturas bajas, aumenta la duración del equipo de proceso; y presenta la oportunidad de reducir el volumen del reactor y de las columnas de destilación.

c).- Habiendo rangos pequeños de temperatura en el seno de la reacción, debe existir equipo adicional para disipación de calor.

d).- Los efectos de presión y temperatura ayudan a que la reacción sea completa y se obtengan rendimientos aceptables,

e).- Trabajando con altas presiones, el catalizador pasa a ser un promotor agotable en cuanto a cantidad se refiere, sin guardar sus características propias.

PRESION Y TEMPERATURA EN LA REACCION:

| <u>PROCESO.</u> | <u>TEMPERATURA.</u> | <u>PRESION.</u> |
|-----------------|---------------------|-----------------|
| Chiayi | 28° 41°C | - |
| BASF * | 250°C | 650 atm . |

| <u>PROCESO.</u> | <u>TEMPERATURA.</u> | <u>PRESION.</u> |
|-----------------|---------------------|-----------------|
| Bayer. | 100° - 120°C. | 15-25 atm. |
| Monsanto. | 175°-245°C. | 1 - 15 atm. |
| Hoehst. | 50° - 70°C. | - |
| FMC. | Ambiente. | - |

*Requiere un calentamiento prematuro debido a que el flujo de monóxido de carbono frío en la entrada disminuye el calor de reacción.

3.3.- EFECTOS DEL CATALIZADOR.

La calidad del producto, sus propiedades físicas y químicas, así como una alta o baja conversión en la reacción dependen mucho del tipo de catalizador que se utilice en los procesos.

Catalizadores selectivos, resistentes, ocasionan aumento en los rendimientos, disminución de costos de producción y eliminación de factores como:

- a).- Corrosión.
- b).- Elevado tiempo de operación.
- c).- Manejos a presiones y temperaturas altas, facilitan

do el uso de equipo menos específico y de menor costo.

Propiedades que deben tener los catalizadores:

- 1).- Largo período de vida.
- 2).- Fácil regeneración (Rápida y a bajo costo).
- 3).- Pocas pérdidas.
- 4).- Resistencia a temperaturas altas.
- 5).- Buena superficie de contacto.
- 6).- Bajo costo.
- 7).- Alta conversión.
- 8).- Escasa toxicidad.

CATALIZADORES.

Proceso.

Chiayi

BASF.

Bayer.

Monsanto.

Hoehst

Sonoco.

EMPLEADOS.

Catalizador.

Acetobacteria.

Yoduro de Cobalto.

Resina Acida de Cambio
iónico.

Rodio.

Acetatos de cobre y co-
balto.

-

PROCESO.

FMC.

CATALIZADOR.

Fosfato de litio.

CAPITULO IV.- CAPACIDAD DE FABRICACION Y MERCADO EN MEXICO.-

4.- Es importante conocer la existencia de instalaciones comerciales nacionales e internacionales existentes, pero cabe aclarar que es difícil saber con exactitud el total de plantas que producen ácido acético en el mundo, con todas sus características propias, ya que se carece de información, por que las industrias establecidas, debido, tal vez a ciertos estatutos internos que poseen, y no por falta de cooperación, evitan el proporcionar algunos datos sobre los procesos que llevan a cabo; agregando a lo anterior una escasa bibliografía existente, por lo cual solo enunciaré algunas de las principales industrias productoras de ácido acético en la siguiente tabla.

PROCESO BASF.

| COMPANIA. | LOCALIZACION | CAPACIDAD. |
|----------------------|----------------------|-----------------|
| B A S F | ALEMANIA OCCIDENTAL. | 30,000 TON/AÑO. |
| B A S F | ESTADOS UNIDOS. | 45,000 TON/AÑO. |
| INDUSTRIAS QUIMICAS. | BRASIL. | 60,000 TON/AÑO. |
| DERIVADOS VINILICOS. | VENEZUELA. | 20,000 TON/AÑO. |

PROCESO BAYER.

| COMPANIA. | LOCALIZACION. | CAPACIDAD. |
|-----------|----------------------|-----------------|
| BAYER. | ALEMANIA OCCIDENTAL. | 30,000 TON/AÑO. |
| RHODIACO. | BRASIL. | 70,000 TON/AÑO. |

PROCESO MONSANTO.

| COMPANÍA. | LOCALIZACION. | CAPACIDAD |
|-----------------------|-----------------|------------------|
| PETROQUIMICA CHILENA. | CHILE. | 14,000 TON/AÑO. |
| MONSANTO CO. | ESTADOS UNIDOS. | 15,000 TON/AÑO. |
| BORDEN CHEMICALCO. | ESTADOS UNIDOS. | 15,000 TON/AÑO. |
| B.P.CHEMI INTERNALD. | INGLATERRA. | 200,000 TON/AÑO. |
| MEANWHILE. | U.R.S.S. | 100,000 TON/AÑO. |
| TECHMASHIMPORT. | U.R.S.S. | 150,000 TON/AÑO. |

PROCESO HOECHST.

| COMPANÍA. | LOCALIZACION. | CAPACIDAD. |
|----------------------|----------------------|------------------|
| HOECHST. | ALEMANIA OCCIDENTAL. | 30,000 TON/AÑO. |
| IND. QUIMICAS ASOC. | ESPAÑA. | 32,000 TON/AÑO. |
| UNION CARBIDE. | ESTADOS UNIDOS. | 75,000 TON/AÑO. |
| CELANECE CHEMICALCO. | ESTADOS UNIDOS. | 150,000 TON/AÑO. |

PROCESO HOECHST.

| COMPANÍA. | LOCALIZACION. | CAPACIDAD. |
|--------------------|---------------|-------------------|
| CELANECE MEXICANA. | MEXICO. | 42,000 TON/AÑO. - |
| QUIMICA SIMEX. | MEXICO. | 3,000 TON/AÑO. - |

PROCESO F. M. C.

| COMPANÍA. | LOCALIZACION. | CAPACIDAD. |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|
| F.M.C. COMP.-ORG.- CHEM. | ESTADOS UNIDOS. | 30,000 TON/AÑO. |

4.1.- INDUSTRIAS CONSUMIDORAS EN EL PAIS.

4.1.1.- CONSUMO TOTAL EN UNIDADES Y PESOS. En este punto se tiene el consumo aparente de ácido acético en México, comprendido entre los años 1964 - 1975 partiendo de los datos de producción, importación y exportación. El consumo aparente de ácido acético se obtiene sumando la producción y las importaciones y restándole las exportaciones.

4.1.2.- CONSUMO POR AREAS GEOGRAFICAS. El porcentaje de consumo por áreas geográficas es el siguiente:

| <u>L U G A R.</u> | <u>PORCENTAJE DE CONSUMO.</u> |
|----------------------|-------------------------------|
| Guanajuato. | 49% |
| Jalisco | 35% |
| D.F. y Edo.de Méx. | 14% |
| Nuevo León y Puebla. | 2% |

El ácido acético que se consume en Guanajuato se utiliza en la producción de acetato de vinilo, anhídrido acético.

TABLA No. 1.- CONSUMO APARENTE Y AUTOSUFICIENCIA

| ANO | PRODUCCION TON/AÑO. | IMPORTACION TON/AÑO. | EXPORTACION TON/AÑO | CONSUMO TON/AÑO | AUTOSUFICIENCIA. % |
|------|------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|-----------------------|
| 1964 | 1787 | 43 | 137 | 1693 | 105.5 |
| 1965 | 5217 | 2 | 319 | 4900 | 106.4 |
| 1966 | 6533 | 223 | 22 | 6734 | 97.0 |
| 1967 | 17980 | 0.132 | - | 17564.132 | 100.0 |
| 1968 | 29513 | 134 | 2 | 29645 | 99.5 |
| 1969 | 31855 | 0.063 | - | 31855.063 | 100.0 |
| 1970 | 34659 | 0.027 | - | 34659.027 | 100.0 |
| 1971 | 34416 | 7 | 44 | 34372 | 100.0 |
| 1972 | 36000 | 46 | 48 | 35998 | 100.0 |
| 1973 | 37225 | 53 | 54 | 37224 | 100.0 |
| 1974 | 38305 | 50 | 58 | 38297 | 100.0 |
| 1975 | 40025 | 53 | 61 | 40017 | 100.0 |

y acetatos de butilo y amilo.

En Jalisco se consume principalmente en Ocotlán para la fabricación de acetato de celulosa.

El consumo restante abarca la industria alimenticia, - farmacéutica y textil.

4.2.- NORMAS DE COMPRA.

4.2.1.- CONTRATOS Y COTIZACION.- De acuerdo a las investigaciones efectuadas, no existen contratos fijos para grandes cantidades de ácido acético debido a que el mayor consumidor es la misma empresa productora y la cotización se efectúa de acuerdo a la pureza del ácido. -

4.2.2.- METODOS DE VENTA Y DISTRIBUCION.- Se vende directamente al consumidor, no existen distribuidores exclusivos, aunque como el mercado forman pequeños consumidores, estos lo obtienen a través de distribuidores que no representan a las empresas productoras, exceptuando cuando compran grandes -

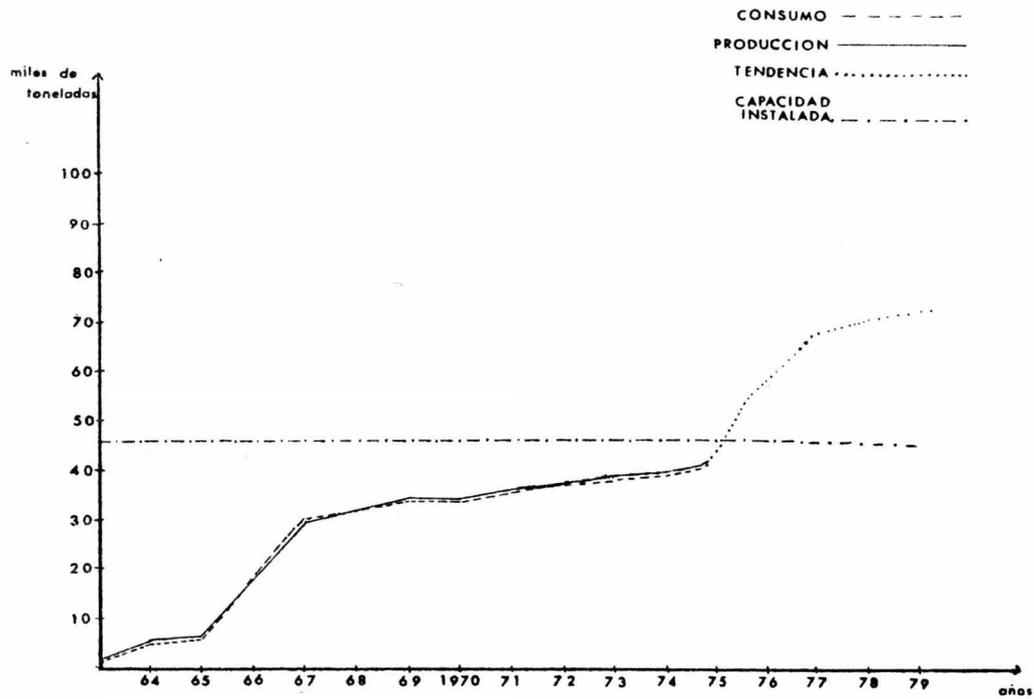
cantidades.

4.2.3.- DEMANDA FLUCTUANTE.- En general, la demanda de ácido acético permanece casi constante, aunque durante la cosecha de chile se produce un ligero incremento en el consumo, que es muy insignificante con respecto al consumo global anual.

4.2.4.- TIPOS DE MERCADO.- El mercado, como se mencionó es muy reducido debido a que la mayor parte del ácido producido es auto-consumido por Celanese Mexicana, S.A. principal empresa productora, siendo el mercado restante de libre competencia.

4.3.- PRODUCCION NACIONAL.

4.3.2.- TENDENCIA.- Se obtiene partiendo de una gráfica de producción nacional contra el tiempo, en donde observamos que durante el período 1966 -1968 la producción alcanzó su mayor crecimiento, debido a que en 1968 se integró la producción



GRAFICA - 1

TENDENCIA DE LA PRODUCCION NACIONAL

de acetato de celulosa y en los años sub-siguientes el aumento ha sido de un 10% más o menos debido principalmente a la integración de una planta de acetato de vinilo en 1972.

La demanda futura de ácido acético se deberá principalmente al aumento en la producción de sus principales derivados y la integración de nuevos productos como el ácido monocloroacético.

4.3.2.- PRODUCCION POR PRODUCTORES INDIVIDUALES.- Los principales productores de ácido acético en México son; Celanese-Mexicana, S. A. con capacidad instalada de 42000 ton/año en su planta de Celaya, Gto., Química Simex, S. A. con una capacidad instalada de 3000 ton/año en su planta de Naucalpan Edo. de México, existiendo además otras industrias pero que lo producen en pequeñas cantidades, principalmente grado reactivo.

4.4.- COMPETENCIA.

Los competidores principales son los dos mencionados an
teriormente; Celanese Mexicana y Química Simex.

4.4.1.- ESTRUCTURA DE PRECIOS.- De acuerdo a la información
obtenida el precio del ácido acético no ha tenido muchas va--
riaciones a través del tiempo y solo en los últimos años se --
ha visto un incremento en su precio debido al aumento de los--
precios de las materias primas y los salarios.

Desde 1970 hasta junio de 1973 el precio permaneció --
constante de \$ 4.25 kilogramo, siendo en este período el pre-
cio del acetaldehído que es la materia prima básica para la --
fabricación de ácido acético en México de \$ 2.42 kilogramo.

De julio a diciembre de 1973 se registró un aumento en
el precio del acetaldehído, subiendo su valor a \$ 2.80 kilogram
o, por lo que el ácido acético aumentó también hasta \$ 4.48-
kilogramo. En abril de 1974 volvió a subir el acetaldehído-
a \$ 4.50 kilogramo con el consecuente aumento en el ácido acét
ico hasta \$ 5.36 el kilogramo y en agosto de ése mismo año -

el precio del acetaldehído aumentó a \$ 5.00 kilogramo y el ácido acético a \$ 7.62 kilogramo.

En los Estados Unidos el precio del ácido acético de 1967-68 fué de \$ 2.48 kilogramo en 1969 de \$ 3.58 kilogramo y de 1970-73 de \$ 2.48 kilogramo.

En el período de 1973-74 se registraron los siguientes cambios en estos países:

Bélgica.- de \$ 2.42 a \$ 2.70 kilogramo.

Francia.- de \$ 3.38 a \$ 3.54 kilogramo.

Alemania.-de \$ 3.37 a \$ 4.06 kilogramo.

Italia.- de \$ 3.20 a \$ 2.83 kilogramo.

Inglaterra.- de \$ 2.61 a \$ 2.64 kilogramo.

(Datos proporcionados por Celanese Mexicana).

4.4.2.- INDEPENDENCIA Y DEPENDENCIA DE PROTECCION ARANCELARIA.

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 Acido Acético grado técnico.

Fracción 2914 - F - 003 Acido Acético grado reactivo.

4.4.3.- PROCESOS USADOS.- El ácido acético que se produce en México es a partir de la oxidación del acetaldehído exclusivamente.

4.5.- LOCALIZACION DE MATERIA PRIMA.

La materia prima que utilizan ambos productores es la misma (acetaldehído), y que es producido por PEMEX en su planta de Pajaritos, Ver.

4.6.- SITUACION LEGAL Y PATENTES.

En México se encuentran registradas algunas patentes para la fabricación del ácido acético tales como la patente - 104953 de Rhone- Poulenc, S. A. Sociedad Francesa registrada - en el año de 1967 para la producción del ácido acético partiendo de propileno. La patente 88583 de Monsanto Co. registrada en 1965 para la producción y recuperación de ácido acético por un procedimiento mejorado de la oxidación del propileno.

La patente 82061 de un inventor Holandés registrado en 1962 -
para un proceso mejorado para la obtención del ácido por oxi-
dación catalítica de polipropileno.

CAPITULO V.- INNOVACIONES TECNOLOGICAS.

Entre los siete procesos existentes para la obtención de ácido acético:

- a).- Proceso Chiayi - Fermentación Sumergida.
- b).- Proceso BASF - Metanol y Monóxido de Carbono.
- c).- Proceso Bayer - Partiendo de n-Butenos.
- d).- Proceso Monsanto - Metanol y Monóxido de carbono a -
baja presión.
- e).- Proceso Hoechst - Acetaldehido y Aire.
- f).- Proceso Sonoco - Carbón en Solución y Acido Sulfúrico.
- g).- Proceso FMC - Acetaldehido y Oxido de Propileno.

No se considera el proceso Sonoco, porque fué desarrollado con la finalidad exclusiva de solucionar el problema de la contaminación de las aguas en la fabricación de papel y no con fines puramente comerciales, por lo que la producción de ácido acético la tienen en segundo término.

La producción en grandes cantidades y económicamente cos-

teable reduce los métodos de obtención a tres, siendo los más usados:

5.1.- POR CARBONILACION DEL METANOL.

El proceso patentado por BASF cuando fué descrita su reacción en 1913, y tomó auge cuando la síntesis del metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno hizo posible obtener grandes cantidades de metanol.

Después de esto, se estudiaron diferentes tipos de catalizadores entre los cuales se usaron ácido fosfórico, sales metálicas y trifluoruro de boro, principalmente en fase líquida o en soportes, pero su uso se caracterizaba por las condiciones drásticas de reacción, causando problemas de corrosión y baja selectividad.

Finalmente, los catalizadores se redujeron a dos, de acuerdo a dos tecnologías; la de alta presión de la BASF con yoduro de cobalto como catalizador y la de baja presión de

Monsanto, utilizando como catalizador esencial el rodio.

El proceso BASF fué descubierto por Reppe a partir de fierro, níquel y cobalto, siendo estos, buenos catalizadores entre 250 - 270°C y una presión del monóxido de carbono en el rango de 204 a 340 atm, conteniendo un halógeno promotor.

De acuerdo con esto, la BASF elaboró un proceso comercial en el cual se usó un catalizador de cobalto con yodo promotor y con el monóxido de carbono a una presión de 510 atm y 210°C. Siendo la selectividad del 90%.

La concentración de metanol en la mezcla de reacción gobierna la velocidad de formación del ácido. Debiéndose mantener una concentración adecuada, pudiéndose encontrar la concentración ideal graficando la concentración de los reactivos, para obtener un rango de operación adecuado y el mayor rendimiento del producto.

El yodo y el cobalto deben estar presentes en cantida-

des definidas y son altamente recuperados, ya que después de seis años el catalizador efectúa arriba de 10,000 ciclos.

El rendimiento es del 90% en términos del Metanol, inicialmente 3.5% se transforma a metano, 4.5% forma sub-producto líquido, y un 2% se pierde en el gas de salida, además 10% del monóxido de carbono se convierte en bióxido de carbono.

Según BASF se puede usar en lugar de metanol, dimetiléter o una mezcla de ambos.

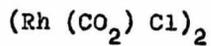
El otro proceso, desarrollado por Monsanto se basa en el uso de un catalizador en fase homogénea y que produce la carbonilación a una presión más baja y con un 90% de selectividad.

En este caso, el sistema catalítico consiste de un complejo de Rodio - Yodo promotor, con la ventaja de formar pequeñas cantidades de sub-producto.

Los reactivos empleados en la preparación del sistema -

catalítico son:

Compuestos de Rodio;



Promotores;

HI acuoso.



Solventes;

Agua.

Acido Acético.

Metanol.

Benceno.

Acetato de Metilo.

El rendimiento de ácido acético con respecto al Metanol
excede el 99% y con respecto al monóxido de carbono excede -

el 99% y con respecto al monóxido de carbono excede el 90%.

En este proceso se elimina la destilación a zeotrópica por medio de un recirculado de agua- acilo hacia el reactor con el fin de mantener el balance de materia y energía.

5.2. POR OXIDACION DE HIDROCARBUROS LIGEROS.

La producción de ácido acético por oxidación directa de n-buteno, produce un gran número de reacciones sucesivas y - que tienden a formar resinas, por lo que se abandonó el método de la oxidación directa. Y así se llegó a efectuar una combinación de los efectos de oxidación y descomposición del n-buteno a ácido acético por la vía del sec-butil acetato, - obteniendo de esa manera una gran selectividad comparada con la oxidación directa.

El buteno se transforma de 50 - 80% en sec-butil acetato, usando reactores agitados entre 15 y 20 atm. de presión- y 110°C en arreglo en serie. La concentración del cataliza-

dor es cercana al 10%. Los sistemas de oxidación y descomposición son operados en paralelo y consisten en reactores verticales.

Los materiales de construcción son de acero inoxidable - convencional.

En Europa existen experimentaciones sobre procesos muy - similares a este, por oxidación de butano y nafta en fase líquida, siendo las condiciones de reacción de 200°C y 51atm.- Utilizando mucho equipo y una gran cantidad de subproductos,- siendo el rendimiento del ácido acético apenas de un 40%.

5.3.- POR OXIDACION DEL ACETALDEHIDO.

Es el método sintético más antiguo y desarrollado del - cual se tienen referencias que datan del año de 1911 en Alemania y 1920 en Estados Unidos.

El acetaldehído se obtiene ya sea por deshidrogenación y oxidación del metanol, hidratación del acetileno, oxidación de

hidrocarburos saturados o oxidación en fase líquida del etileno

La mezcla de reacción contiene acetaldehído con ácido crúdo y acetato de manganeso como catalizador.

Normalmente para efectuar la oxidación, se diluye el oxígeno en un 5% con aire para hacer la reacción más lenta y evitar la sobre-oxidación, la cual daría cantidades excesivas de subproductos.

Se obtiene ácido acético con una pureza de 99.6 - 99.0%.

El catalizador acetato de manganeso se usa para destruir la formación de ácido peroxiacético que es explosivo y se forma a 40°C.

CAPITULO VI.- CONCLUSIONES.

Las materias primas que se utilizan en la actualidad para la producción de ácido acético son :

- a-) Melaza y alcohol etílico (Proceso Chiayi).
- b-) Metanol y monóxido de carbono (Procesos BASF y Monsanto).
- c-) N-buteno (Proceso Bayer).
- d-) Acetaldehído (Proceso Hoechst).
- e-) Soluciones de carbón (Proceso Sonoco).
- f-) Acetaldehído y óxido de propileno (Proceso FMC).

Las cuales requieren de un grado de pureza elevado para optimizar el rendimiento del producto, el tiempo de reacción y la vida del catalizador principalmente.

Las presiones y temperaturas de reacción son uniformes para cada proceso, evitando así que se desfavorezca la constante de reacción y ayudando a que las reacciones sean completas.

Los procesos Monsanto y Hoechst, se efectúan a presiones bajas ofreciendo ventajas económicas, aumentando la duración

del equipo y del catalizador, permitiendo además posibles reducciones en el volumen del reactor y de las columnas de destilación.

La producción en grandes cantidades y económicamente - costeable, reduce los métodos de obtención a tres:

1.-) Por Carbonilación del Metanol: ✓

a) BASF.- A 250°C y 650 atm utilizando yoduro de cebaltes como catalizador.

b) Monsanto.- A 175°C y 15 atm empleando rodio como catalizador.

2.-) Por Oxidación de Hidrocarburos Ligeros: ✓

a) Bayer.- A 120°C , 25 atm y como catalizador una resina de cambio iónico.

3.-) Por Oxidación de Acetaldehído: ✓

a) Hoechst.- A 70°C , presión atmosférica y como catalizador usa acetatos de cobre y cobalto.

Los procesos descritos han tenido pocas innovaciones - de fondo, pero han sufrido cambios principalmente en la composición de la alimentación y en los catalizadores empleados.

La producción de ácido acético en México alcanzó la cifra de 40025 toneladas en 1975, siendo sus principales productores, Celanese Mexicana s.a. con capacidad instalada de 42000 ton/año y Química Simex s.a. con capacidad instalada de 3000 ton/año, ambas utilizando el proceso Hoechst, debido principalmente a la abundancia de materia prima (acetaldehído producido por Petroleos Mexicanos).

Tomando en consideración que el consumo y la producción en México tiende a aumentar considerablemente y que se requerirán nuevas plantas productoras auxiliadas con investigaciones técnico-económicas de los procesos existentes para evitar así, la adquisición de tecnologías inapropiadas.

Se efectuó este trabajo para que de acuerdo con los recursos y necesidades, tales como existencias y costos de materia prima, catalizadores y equipo de proceso, se pueda tomar como base para seleccionar la tecnología más adecuada a desarrollar.

A P E N D I C E

HISTORIA.

El ácido acético, fué obtenido por primera vez en estado puro cristalizado en el año 1789 por Tobías Lowitz, por congelación y destilación fraccionada repetida del destilado obtenido tratando con ácido sulfúrico los acetatos alcalinos.

Antes de esto, el ácido acético era ya conocido al 5% (vinagre), obtenido de frutas, vino y cerveza, siendo muy apreciable como bebida refrescante, teniendo también distintas aplicaciones; para la medicina, el arte y la cocina antigua.

Obtenían el ácido acético de los jugos de muchas plantas, especialmente de los árboles, unas veces en forma de ácido libre, en forma de acetatos orgánicos, y lo que era más común, en forma de sales de calcio o de potasio, en los aceites de diferentes semillas y en algunos líquidos de animales vieron que se encontraba en pequeñas cantidades.

Por ser un compuesto muy estable, tanto a la temperatura ordinaria como a temperaturas elevadas, se encontró como producto de descomposición o de destilación seca de muchas

sustancias orgánicas.

En el siglo VIII Geber lo obtuvo por destilación y Basilio Valentín en el siglo XV lo obtuvo concentrado por destilación fraccionada y seca del Cardenillo.

Antes de que Lowitz lo obtuviera puro y cristalizado, — como mencionamos al principio, en 1723 Stahl lo obtuvo por — destilación de acetato de potasio y ácido sulfúrico, sin llegar a ser estrictamente ácido acético Glacial.

Lavoisier fué el primero en observar que se forma ácido acético en la oxidación de alcoholes.

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

GENERALIDADES.

El ácido acético o ácido etanoico, es uno de los ácidos orgánicos más importantes. Su fórmula condensada es $C_2H_4O_2$ y su fórmula estructural $CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{C}}=O$. Se encuentra en la naturaleza, en parte libre, o combinado en forma de sales o éteres en los vegetales; en los animales se encuentra en el jugo muscu-

lar, en las secreciones de algunas glándulas (bazo) y en la orina.

Es a temperatura ambiente, un líquido incoloro de olor y sabor fuertemente ácidos, muy caústico, absorbe la humedad de la atmósfera.

Las mezclas de ácido acético y agua son por lo general muy corrosivas y muy mal conductoras de electricidad.

El ácido acético puro se denomina ácido acético glacial, por el aspecto tan parecido de sus cristales con el hielo.

PROPIEDADES FISICAS.

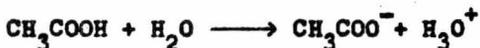
| PROPIEDAD. | VALOR. |
|--|--------|
| Punto de Fusión °C. | 16.7 |
| Punto de Ebullición °C. | 118.1 |
| Punto de Inflamación °C. | 41.7 |
| Punto de Congelación °C. 100% | 16.6 |
| Gravedad Específica 20/4°C. | 1.049. |
| Calor Específico cal/gr. a 20°C. | 0.472. |
| Calor de Vaporización cal/gr. a 120°C. | 96.8 |
| Calor de Fusión cal/gr. a 16°C. | 44.7 |
| Calor de Formación Kcal/Mol. a 25°C. | -116.2 |

| PROPIEDAD | VALOR |
|---|----------------------|
| Calor de Solución cal/Mol | - 2.251 |
| Calor de Combustión Kcal/Mol a 20°C. | 209.4 |
| Temperatura Crítica °C. | 321.6 |
| Presión Crítica ATM. | 57.2 |
| Constante de Ionización. | 1.8×10^{-5} |
| Tensión superficial dinas/cm. a 20°C. | 23.5 |
| Coeficiente de dilatación $\frac{\text{Unid.}}{^{\circ}\text{C.}}$ | 0.00143. |
| Presión de Vapor mm Hg a 6.3°C. | 5 |
| a 17.5°C. | 10 |
| a 43°C. | 40 |
| a 63°C. | 100 |
| a 99°C. | 400 |
| a 118°C. | 760 |
| Viscosidad centipoises a 20°C y 760 mm. Hg 100% | 1.3 |
| Conductividad Térmica $\frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ of/ft}}$ a 20°C, | |
| 100%. | 0.099 |
| 50%. | 0.20 |
| Solubilidad $\frac{\text{gr}}{100 \text{ gr.}}$ de Solvente a 25°C. | |

| PROPIEDAD. | VALOR. |
|------------|--------|
| Agua | 00 |
| Alcohol | 00 |
| Eter | 00 |

PROPIEDADES QUIMICAS.

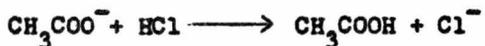
El ácido acético es un ácido monobásico relativamente débil, que forma parte del grupo de los ácidos carboxílicos, los cuales en soluciones acuosas se encuentran en equilibrio con el ión carboxilato y el ión hidrónio.



Estos ácidos reaccionan instantaneamente con el ión hidróxido, produciendo un ión carboxilato y agua.



Los ácidos fuertes descomponen las sales de los ácidos carboxílicos más débiles.



Acido débil.

Forma sales con la mayor parte de los metales; con el plomo, fierro, aluminio y cobre, da lugar a sales poco solubles, y al reaccionar con alcoholes produce ésteres.

Es muy mal conductor de electricidad, arde facilmente - produciendo dióxido de carbono y vapor de agua.

Es un buen disolvente de muchas resinas y aceites. Con líquidos insolubles en agua, como éteres y ésteres, el coeficiente de reparto del ácido acético está comunmente en favor de la fase insoluble en agua, propiedad que se aprovecha en - los procedimientos de extracción para recuperar y concentrar - soluciones acuosas de ácido.

USOS.

a).- Para fines alimenticios; es decir, en estado diluido como vinagre para conservar alimentos, obras como antiséptico contra muchas especies de bacterias.

b).- Para fines farmacéuticos y medicinales; bajo la - forma de sales alcalinas, alcalinotérreas y metálicas (acetatos), para la preparación de medicamentos sintéticos, como, - por ejemplo, antipirina, aspirina, antifebrina, fenacetina, - etc.

c).- Para la preparación de perfumes; como éster cinámico del ácido acético, etc.

d).- Para la obtención de colorantes sintéticos; como -

el índigo, de productos intermedios, como por ejemplo, p-nitroanilina, para mordientes en la industria textil, así como para la preparación de aprestos e impregnaciones para la disolución de colorantes básicos para fines de tintorería y es tampado.

e).- Para los fines más diversos del arte, de los oficios y de la industria; por ejemplo, cuagulación del latex - en el caucho, preparación de seda artificial, del cuero artificial, para la fabricación de lacas y pulimentos, y en es pecial, en la fabricación de acetato de celulosa y plásticos de acetatos.

La producción de Acido Acético para estos fines, alcanzó en Estados Unidos durante el año de 1971 las cifras de 1930 millones de libras con un costo de \$ 116,000,000 de dolares.

En México, el consumo de ácido acético se distribuye de la siguiente manera, aproximadamente el 30% en la producción de anhídrido acético, 30% en la producción de acetato de celulosa y el 40% en la producción de acetato de vinilo y otros acetatos.

| | |
|-----------------------|---|
| ACETANILIDA | ACELERADOR EN LA FABRICACION DE HULES MEDICAMENTOS. |
| ANHIDRIDO ACETICO | MEDICAMENTOS (ASPIRINA) ACETATO DE VINILO. |
| ACETATO DE AMONIO. | ACETAMIDA SOLVENTES EN GRAL. EXPLOSIVOS. COSMETICOS. PELICULAS. |
| ACETATO DE CELULOSA. | HERBICIDAS. DETERGENTES. TEXTILES. PAPEL. PINTURA DE LATEX. |
| ACIDO CLORO ACETICO. | CLORO ACETATO DE ETILO. SINTESIS ORGANICAS. SOLVENTES. |
| | GLICINA. SINTESIS ORGANICAS. ADITIVO EN ALIMENTOS. |
| | ACIDO TIOGLICOLICO. REACTIVOS QUIMICOS. ESTABILIZADOR DE VINILOS. |
| ACETATO DE ETILO | SOLVENTES PARA PERFUMES. |
| ACETATO DE BUTILO | SABORES ARTIFICIALES. PLASTICOS. |
| ACETATO DE ISOPROPILO | RESINAS Y GOMAS. |
| ACETATO DE VINILO. | ACETATO DE POLIVINILO. ALCOHOL POLIVINILICO. RESINAS DE CLORURO ACETATO DE POLIVINILO PLASTICOS INDUSTRIALES. |

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Donald M. Liddell, Handbook of Chemical.
Engineering Vol. II - 602, 603 - (1936).
- 2.- W. Rautenstrauch, Economía de las Empresas Industriales
(1953)
- 3.- Anón, Petroleum Refiner, Vol. 36 No. 11
233 (1954)
- 4.- C.E. Dryden, Chemical Processing. Vol. 46 - 2294 - 2300
(1954)
- 5.- R.H. Vaughn, Chemical Publishing Company Inc.
980-983 (1954).
- 6.- A.F. Cadenhead, Chemical Processing. Vol. 39 No. 7,
78 - 80 (1955)
- 7.- E. B. Stothard, Chemical Abstracts,
Vol 49, 16370i (1955)
- 8.- S. Morimura, Med. S. Osaka Univ. Vol. 6
143, 160 (1955).
- 9.- M.J. Astle, The Chemistry of Petrochemicals 235-236 (1956).

- 10.- Anón, Chemical Engineering 63, Julio 11, (1960).
- 11.- Anón, Chemical Engineering 50-52, Sept. 5 (1960).
- 12.- Anón, Chemical Engineering, 124-125 Abril 17 (1961).
- 13.- Anón, Chemical Engineering, 58-60 Dic. 10 (1962).
- 14.- C.M. Eisen Brown, Chemical Engineering 149-152, abril 29 (1963).
- 15.- R.E. Kirk, Enciclopedia de Tecnología Química. Vol. I, 149-151-160, 211, 256 (1963).
- 16.- Anón, Hydrocarbon Processing, 160 Nov. (1965).
- 17.- Anón, Chemical Engineering, 40, Nov. (1965).
- 18.- Chemical Abstracts, Vol. 42, 6388 a (1965).
- 19.- Anón, Hydrocarbon Processing, 45, 141, 144 Nov. (1966).
- 20.- Anón, Hydrocarbon Processing, Vol. 46 No. 4. 143-146 (1967).
- 21.- Anón, Hydrocarbon Processing, 136, Nov. (1967).
- 22.- R.N. Shreve, Chemical Process Industries 610-611 (1967).
- 23.- J.W. Haworth, Introducción a los Productos Químicos derivados del Petróleo, 184 (1968).

- 24.- P. Ellwood, Chemical Engineering, 148-150. Mayo 19.
(1969).
- 25.- K. M. Guthrie, Chemical Engineering, 140-143, junio 15..
(1970).
- 26.- Anón, Chemical Engineering, 54-55. Sept. (1970).
- 27.- W. Schwerdtet, Hydrocarbon Processing. 117-120. Nov. -
(1970).
- 28.- Anón, Hydrocarbon Processing, 136-137 Nov. (1971).
- 29.- Anón, Hydrocarbon Processing 120-122 Nov. (1973).
- 30.- Anón, Hydrocarbon Processing, 111-114 Nov. (1974).