

DISEÑO DE UNA PLANTA MULTIPROPÓSITO A ESCALA PILOTO PARA LA
PRODUCCIÓN DE ANHÍDRIDO ACÉTICO Y ACIDO SÓRBICO A PARTIR DE LA
SÍNTESIS DE CETENA

VICTORIA INÉS VALBUENA MACHUCA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2008

DISEÑO DE UNA PLANTA MULTIPROPÓSITO A ESCALA PILOTO PARA LA
PRODUCCIÓN DE ANHÍDRIDO ACÉTICO Y ACIDO SÓRBICO A PARTIR DE LA
SÍNTESIS DE CETENA

VICTORIA INÉS VALBUENA MACHUCA

Proyecto de grado para optar al título de
Ingeniera Química

Director

RAMIRO MARTINEZ REY Ph. D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2008

DEDICATORIA

A DIOS, mi compañía y protección en todo momento

A mis padres ANA JULIA y JOSÉ BENIGNO, la razón de ser de mi existencia, fuente continua de amor y dedicación en nuestro hogar. Su apoyo incondicional, respeto y cariño me dan las fuerzas para nunca desistir...

A YULI PAOLA, JOSE FABIÁN y LAURA CONSUELO... mis hermanos, mis amigos, mis compañeros de vida, mis hijos, mis mosqueteros!

A mis abuelos, tíos y primos quienes me han brindando su casa, sus abrazos, su alegría en las celebraciones y sus palabras de aliento en los momentos difíciles

A ANDRÉS FERNANDO por su cariño, comprensión y apoyo, gracias por insistir y persistir...

A mis amigos de ayer y de hoy, especialmente a ADRIANA, JOHANNA, ALEJANDRO y JAIRO, compañeros de estudio, de diversión, de corazón...

VICTORIA INÉS

AGRADECIMIENTOS

Mi sincero agradecimiento

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Al Doctor RAMIRO MARTÍNEZ REY, por su direccionamiento y valiosas contribuciones en la realización de este proyecto

Al Ingeniero IVÁN DARÍO ORDÓÑEZ, por brindarme la posibilidad de realizar este proyecto, así como su asesoría y acompañamiento constante durante todo el proceso

A los miembros del Centro de Investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía

A la comunidad de la Escuela de Ingeniería Química: docentes, personal administrativo y operativo

A todas aquellas personas que de diferentes formas contribuyeron en el desarrollo de este proyecto

RESUMEN

TITULO*

DISEÑO DE UNA PLANTA MULTIPROPÓSITO A ESCALA PILOTO PARA LA PRODUCCIÓN DE ANHÍDRIDO ACÉTICO Y ACIDO SÓRBICO A PARTIR DE LA SÍNTESIS DE CETENA

AUTOR

VICTORIA INÉS VALBUENA MACHUCA**

PALABRAS CLAVES

Diseño, planta multipropósito, cetena, anhídrido acético, ácido sórbico, dicetena

DESCRIPCIÓN

La síntesis de cetena a escala industrial mediante la ruptura térmica de ácido acético es un proceso de reacción no catalítica, que involucra altas cantidades de reactivos y disolventes tanto tóxicos como corrosivos, presenta alto consumo de energía, baja conversión y selectividad hacia la cetena. Martínez[♦] demostró que es posible obtener cetenas en monolitos espuma funcionalizados con sílice a partir de su correspondiente ácido carboxílico, con una alta conversión (85%) y selectividad hacia la cetena (90%). Esta tecnología tiene como ventaja la posibilidad de la utilización del monolito como sistema modular que proporciona una gran versatilidad en el montaje y operación del reactor.

El análisis del mercado de consumo de la cetena permitió determinar el impacto económico de su cadena de valor industrial a nivel mundial y nacional, siendo éste último, determinante para justificar el desarrollo del diseño básico de una planta multipropósito para la producción de anhídrido acético, ácido sórbico y dicetena con base en la síntesis de cetena a partir de ácido acético.

El diseño de la planta se basó en el concepto de integración de procesos, resultado de la modificación en conjunto de los diagramas de flujo del proceso productivo tradicional de los diferentes productos y utilizando la cetena como reactivo en común. Se realizó además una estimación de costos mediante el método basado en el equipo fundamental y la proyección de flujo de caja en la cual se calcularon utilidades positivas para el primer año de funcionamiento, calificando este proyecto como viable preliminarmente.

* Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director, RAMIRO MARTINEZ REY Ph. D

♦ MARTÍNEZ, R. Síntesis catalítica de cetenas en monolitos de sílica a tiempos de contacto cortos, Patente y tesis de doctorado, Universidad de Delaware, 2001.

SUMMARY

TITLE*

DESIGNING A MULTIPURPOSE PILOT PLANT FOR THE PRODUCTION OF ACETIC ANHYDRIDE AND SORBIC ACID FROM THE SYNTHESIS OF CETENA

AUTHOR

VICTORIA INÉS VALBUENA MACHUCA**

KEYWORDS

Design, multipurpose plant, cetena, acetic anhydride, sorbic acid, dicetena

DESCRIPTION

The synthesis of cetena on an industrial scale by breaking heat of acetic acid is a non-catalytic reaction process, which involves high levels of both toxic solvents and reagents as corrosive, presents high energy consumption, low conversion and selectivity towards cetena. Martínez* proved that it is possible to obtain foam monoliths in cetenas functionalization with silica from the corresponding carboxylic acid, with a high conversion (85%) and selectivity towards cetena (90%). This technology advantage is the possibility of using the monolith as a modular system that provides a great versatility in the assembly and operation of the reactor.

The analysis of the consumer market cetena allowed to determine the economic impact of its industrial value chain globally and nationally, the latter being crucial to justify developing the basic design of a multipurpose plant for the production of acetic anhydride acid sorbic and dicetena based on the synthesis of cetena from acetic acid.

The design of the plant was based on the concept of integration processes, a result of the change in all the flow charts of the traditional production process of different products and using the cetena as reactive in common. It also conducted a cost estimate by the method based on the fundamental team and the projection of cash flow in which profits were calculated positive for the first year of operation, calling this a viable project as preliminarily.

* Work degree

**Physicochemical Engineering's Faculty. Chemical Engineering School. Director, RAMIRO MARTINEZ REY Ph. D

♦ Martínez, R. Catalytic synthesis of ketenes on silica monolitos at short contact times. Patent and doctoral thesis, University of Delaware, 2001.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. CADENA DE VALOR INDUSTRIAL DE LA CETENA	2
1.1 PANORAMA MUNDIAL	2
1.1.1 Anhídrido acético	2
1.1.2 Ácido sórbico	5
1.1.3 Dicetena	6
1.2. PANORAMA EN COLOMBIA	6
2. PROPUESTA DE DISEÑO	8
2.1 FASE I: SÍNTESIS DE CETENA	8
2.2 FASE II: SÍNTESIS DE DERIVADOS	9
2.2.1 Anhídrido acético	9
2.2.2 Ácido sórbico	11
2.2.3 Dicetena	13
2.3 INTEGRACIÓN DE PROCESOS	14
2.4 ESTIMACIÓN DE COSTOS	21
CONCLUSIONES	24
RECOMENDACIONES	25
BIBLIOGRAFIA	26

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Importaciones Sector Agropecuario Colombia Año 2007	6
Tabla 2. Corrientes acido y N2 que entran al mezclador MIX-101 en la fase I de la planta	15
Tabla 3. Corrientes cetena , acido acetico y reciclo 5 que entran al mezclador MIX-100 en la fase II correspondiente a la síntesis del anhídrido acético	17
Tabla 4. Corriente 2 que entra al reactor CRV-100 en la fase II correspondiente a la síntesis del anhídrido acético	17
Tabla 5. Corriente a col1 que entra a la TORRE-1 en la fase II correspondiente a la refinación del anhídrido acético	18
Tabla 6. Corriente anhidrido3 que sale de la TORRE-3 en la fase II correspondiente a la refinación del anhídrido acético	18
Tabla 7. Corrientes reactivo y cetena que entran al REACTOR1 en la fase II correspondiente a la síntesis del ácido sórbico	19
Tabla 8. Corriente Poliester que entra al separador SEP1 en la fase II correspondiente a la síntesis del ácido sórbico	19
Tabla 9. Corriente A filtrar que entra al separador SEP2 en la fase II correspondiente a la refinación del ácido sórbico	20
Tabla 10. Corriente A secado que sale del intercambiador E-100 en la fase II correspondiente a la refinación del ácido sórbico	20
Tabla 11. Caracterización de equipos de la planta	21
Tabla 12. Cálculo aproximado del costo de la planta basado en el equipo fundamental	23

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1. Estructura molecular de la cetena	2
Fig. 2. Estructura molecular del anhídrido acético	2
Fig. 3. Cadena de valor industrial de la cetena	3
Fig. 4. Producción a nivel mundial de empresas fabricantes de acetato	4
Fig. 5. Estructura molecular del ácido sórbico	5
Fig. 6. Estructura molecular de la dicetena	6
Fig. 7. Diagrama entrada – salida para la síntesis de cetena por ruptura térmica de acetona	8
Fig. 8. Diagrama entrada – salida para la síntesis catalítica de cetena a partir de ácido acético	9
Fig. 9. Diagrama básico de flujo para la síntesis de cetena	10
Fig. 10. Diagrama básico de flujo para la síntesis de anhídrido acético	11
Fig. 11. Diagrama básico de flujo para la síntesis de ácido sórbico	12
Fig. 12. Diagrama entrada – salida de la planta multipropósito	14
Fig. 13. Diagrama usado en la simulación en HYSYS de la planta para la síntesis de cetena, integrado al proceso de obtención de anhídrido acético y ácido sórbico	16
Fig. 14. Diagrama de flujo de la planta para la síntesis de cetena, integrado al proceso de obtención de anhídrido acético y ácido sórbico	22

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. IMPORTACIONES DEL SECTOR AGROPECUARIO	29
ANEXO B. ESPECIFICACIONES DE ACIDO ACÉTICO	32
ANEXO C. TABLAS DE PROYECCIÓN ECONÓMICA	33

INTRODUCCION

La cetena es un compuesto orgánico inestable químicamente, de fórmula molecular $H_2C=C=O$, que se obtiene tradicionalmente mediante la ruptura térmica de ácido acético. Los principales productos comerciales que se obtienen a partir de la cetena son anhídrido acético, ácido sórbico y dicetena. Estas sustancias se emplean principalmente como aditivos en la fabricación industrial de medicinas, alimentos, perfumes, plásticos, fibras sintéticas, explosivos, herbicidas, impermeabilizantes y otros agentes químicos.

A escala industrial la ruptura térmica de ácido acético es un proceso de reacción no catalítica, que involucra altas cantidades de reactivos y disolventes tanto tóxicos como corrosivos, presenta alto consumo de energía, baja conversión y selectividad hacia la cetena. Martínez¹ demostró que es posible obtener cetenas en monolitos espuma funcionalizados con sílice a partir de su correspondiente ácido carboxílico, con una alta conversión (85%) y selectividad hacia la cetena (90%). Esta tecnología tiene como ventaja la posibilidad de la utilización del monolito como sistema modular que proporciona una gran versatilidad en el montaje y operación del reactor.

El uso potencial de la alternativa tecnológica mencionada es promisorio para la producción de cetena dados los altos rendimientos mencionados. En consecuencia se hace necesario transformar el conocimiento del proceso realizado en el laboratorio hasta nivel piloto, lo cual exige un proceso de escalado que integre la producción de cetena en busca de la obtención de los productos principales comercialmente hablando: anhídrido acético, ácido sórbico y dicetena, los cuales representan más del 95% del consumo total de cetena¹. Este escalado no tiene precedentes técnicamente hablando para monolitos espuma, ni para la síntesis de cetenas.

En este trabajo se elaboró la cadena de valor industrial de la cetena teniendo en cuenta las aplicaciones del anhídrido acético, ácido sórbico y dicetena, esta cadena muestra los derivados de mayor importancia a nivel comercial. Se propone también un diseño de planta multipropósito basado en el concepto de integración de procesos, resultado de la modificación en conjunto de los diagramas de flujo del proceso productivo tradicional de los diferentes productos y utilizando la cetena como reactivo en común.

¹ MARTÍNEZ, R. Síntesis catalítica de cetenas en monolitos de sílica a tiempos de contacto cortos, Patente y tesis de doctorado, Universidad de Delaware, 2001. pp. 8

1. CADENA DE VALOR INDUSTRIAL DE LA CETENA

1.1 PANORAMA MUNDIAL

Los principales productos comerciales que se obtienen a partir de la cetena (ver estructura molecular en la Fig. 1) son anhídrido acético, ácido sórbico y dicetena, los cuales representan más del 95% del consumo total de cetena². Las sustancias derivadas de la cetena son de un valor agregado importante para su utilización en la industria alimenticia, química, farmacéutica y agrícola. Identificadas estas sustancias, se construyó la cadena de valor industrial de la cetena que se muestra en la Fig. 2, indicando los derivados de mayor importancia a nivel comercial.

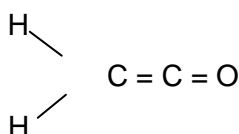


Fig.1. Estructura molecular de la cetena parental (Fuente: Elaboración propia)

En el escenario mundial la producción de cetena se mantuvo estable en el 2003 y el 2004, pero ésta ha aumentado desde el 2005 como consecuencia de la fuerte demanda de productos a base de cetena, particularmente en China. En ese país se proyecta aumentar la capacidad de las plantas de anhídrido acético (con conversión a acetato de celulosa) y ácido sórbico, lo cual seguirá impulsando el aumento de la demanda de cetena, incluyendo la dicetena y sus derivados³

1.1.1 Anhídrido acético El anhídrido acético de fórmula química $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, comúnmente abreviado Ac_2O , hace parte de los anhídridos carboxílicos más simples (ver estructura molecular en la Fig.3). Es un líquido incoloro que huele fuertemente a vinagre (ácido acético) debido a su reacción con la humedad del aire.

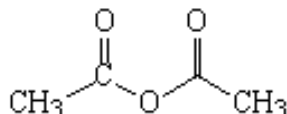


Fig. 2. Estructura molecular del anhídrido acético (Fuente: Elaboración propia)

En síntesis orgánica se usa ampliamente el anhídrido acético para obtener compuestos químicos de alto consumo como: acetato de celulosa y triacetato de glicerol (industria de plásticos), ácido acetilsalicílico (Aspirina), n-acetil-p-aminofenol (Acetaminofén),

² MARTÍNEZ. Ob. cit. pp. 8

³ MALVEDA, M., KISHI, A. Chemical Economics Handbook, SRI Consulting, December 2006

almidón acetilado (congelados y enlatados), tetra-acetil-etilendiamina – TAED (agente activador de blanqueamiento en detergentes).⁴

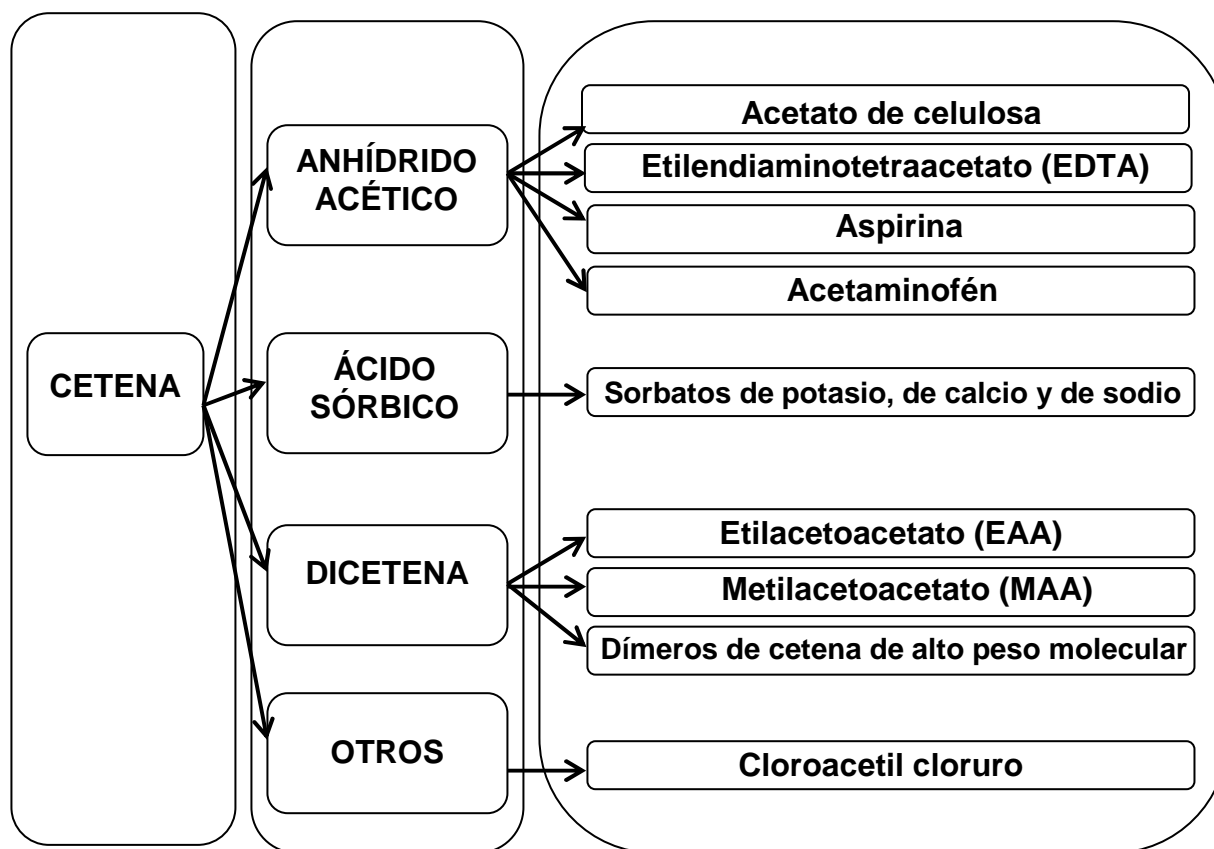


Fig. 3. Cadena de valor industrial de la cetena (Fuente: Elaboración propia)

La fabricación del acetato de celulosa es el principal proceso consumidor de anhídrido acético y lo seguirá siendo en los próximos años. Los países industrializados como Japón, Estados Unidos y Canadá han experimentado un crecimiento estable de la producción de acetato entre 1 – 2 % anual, debido al aumento de las importaciones chinas que crecen entre 7 – 8 % por año desde el 2002.⁵

Las principales empresas multinacionales fabricantes de acetato de celulosa se han agrupado en una asociación denominada GAMA (Global Acetate Manufacturers Association), la cual domina el 60% del mercado mundial y reporta una producción total anual de 163 kilotoneladas. En la Fig. 4 se indica la distribución por empresa alrededor del mundo.

⁴ MARTÍNEZ. Ob. cit. pp. 5

⁵ MALVEDA. Ob. cit.



Fig. 4. Producción a nivel mundial de empresas fabricantes de acetato (Fuente:⁶)

Otra de las sustancias derivadas del anhídrido acético es la tetra-acetil-etilendiamina – EDTA, la cual se fabrica haciéndolo reaccionar con etilenediamina; este compuesto es un aditivo que refuerza las eficacias de blanqueamiento, desinfección y mantenimiento del color en los detergentes en polvo. Por las anteriores características, la EDTA se utiliza mucho en la industria textil, papelera y otros campos de blanqueos.⁷ Uno de los principales proveedores de materiales químicos de una empresa multinacional de productos detergentes produce 10000 toneladas anuales de EDTA.⁸

La Aspirina o ácido acetilsalicílico fue uno de los primeros fármacos sintetizados. Este producto se obtiene a partir de la reacción de ácido salicílico con el anhídrido acético y es comercialmente el analgésico más consumido en la actualidad, con la importante cifra de 40.000 toneladas anuales. En el mundo entero se consumen 216 millones de comprimidos de aspirinas diariamente. El Acetaminofén o paracetamol, otro analgésico muy conocido en el mundo, es también un fármaco derivado del anhídrido acético, obtenido al hacerlo reaccionar con el p-aminofenol.

En la industria de alimentos la utilización del almidón como aditivo se basa en sus propiedades de interacción con el agua, especialmente en la capacidad de formación de geles. El acetato de almidón hidroxipropilado es un almidón modificado muy útil para

⁶ GLOBAL ACETATE MANUFACTURERS ASSOCIATION. Global Map. [www.acetateworld.com]

⁷ QUÍMICA HONGYE S.A. [www.hongyechem.com]

⁸ METTLER-TOLEDO. Química Especializada News 3. [www.mt.com]

elaborar geles más transparentes y resistentes que conserven alimentos congelados o enlatados por más tiempo. Este producto se obtiene al hacer reaccionar el almidón con anhídrido acético.⁹

1.1.2 Ácido sórbico Ácido sórbico es el nombre común del ácido trans,trans-2,4-hexadienoico, de fórmula química $C_6H_8O_2$, (ver estructura molecular en la Fig.5). Este compuesto es un ácido graso con doble instauración. A temperatura ambiente es un sólido blanco inodoro y de buena solubilidad en agua.

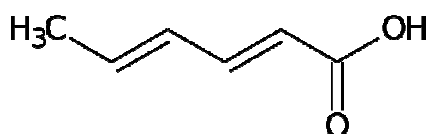


Fig. 5. Estructura molecular del ácido sórbico (Fuente: Elaboración propia)

El ácido sórbico y los sorbatos, sus sales de sodio, calcio y potasio son los conservantes más usados en la industria alimenticia. En Europa Occidental el sorbato de potasio representa el 70% en las ventas de conservantes y el ácido sórbico el 30% restante. El sorbato de calcio se produce en pequeñas cantidades y se utiliza para revestir el papel de embalaje del queso.¹⁰

China lidera el mercado de conservantes en el mundo; su industria se destaca por su alta capacidad de producción con costos inferiores respecto a los de otros países productores. Existen empresas chinas que exportan casi un tercio de su producción de ácido sórbico a Estados Unidos debido a la importante diferencia de precios del producto. Una empresa china vende la libra de conservante por un dólar con treinta centavos, incluyendo costos de envío; el mismo producto, hecho en Estados Unidos, cuesta cerca de cuatro dólares.¹¹ La empresa tiene una capacidad de 18000 toneladas/año de ácido sórbico y 12000 toneladas/año de sorbato de potasio, ocupando una posición líder en China y en el mundo.¹²

Otra empresa china especializada¹³ en conservantes para alimentos, produce crotonaldehído, ácido sórbico, sorbato de potasio y otros derivados. Tiene una producción anual de 10000 toneladas de crotonaldehído y de ácido sórbico, así como 12000

⁹ OLIVER, T. Nutrición y recetas. [www.nutricionyrecetas.com]

¹⁰ DIARIO OFICIAL DE LA UNIÓN EUROPEA. Nº L182, referencia 2005/493/CE. Julio 13 de 2005

¹¹ LEE, D. "The World; China's additives on menu in U.S" Los Angeles Times, Mayo 18 de 2007

¹² NINGBO WANGLONG GROUP. [www.wanglong.com]

¹³ SINOWODA. [www.nusyea.com]

toneladas de sorbato de potasio. Esta empresa proyecta en una segunda fase de desarrollo duplicar su producción y aumentar la calidad de sus productos.

1.1.3 Dicetena La dicetena es el dímero de la cetena de fórmula química $C_4H_4O_2$, (ver estructura molecular en la Fig.6), es un líquido incoloro, que al degradarse se torna anaranjado. Se usa como intermediario químico en productos farmacéuticos y pigmentos.

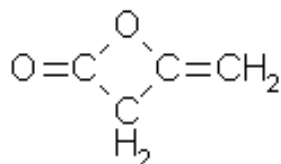


Fig. 6. Estructura molecular de la dicetena (Fuente: Elaboración propia)

La aplicación comercial más conocida de la dicetena es la acetoacetilación de alcoholes para obtener ésteres de acetoacetato. Los ésteres de mayor uso son el etilacetoacetato (EAA) y metilacetoacetato (MAA), los cuales son precursores de antibióticos, edulcorantes sintéticos, insecticidas, herbicidas y pigmentos orgánicos.¹⁴ Otros derivados importantes son los dímeros de cetena de alto peso molecular que se utilizan ampliamente en la industria del papel como agentes sintéticos de encolado¹⁵.

1.2 PANORAMA EN COLOMBIA

El mercado colombiano presenta un importante consumo de anhídrido acético y ácido sórbico. El sector agropecuario, por ejemplo, importa cantidades considerables de estos productos. Según el portal de la Red de Información y Comunicación Estratégica del Sector Agropecuario – AGRONET – se adquieren cerca de mil toneladas de derivados directos de la cetena, según muestra la Tabla1. (Ver ANEXO A)

Tabla 1. Importaciones Sector Agropecuario Colombia Año 2007

PRODUCTO	SUBPARTIDA	TONELADAS
Anhídrido acético	2915240000	613,81
Ácido sórbico y sus sales	2916191000	183,21
Lactonas (incluye dicetena) año 2004	2932290000	136,70
TOTAL		933,72

¹⁴ MARTÍNEZ Ob. cit. pp. 7

¹⁵ COSTAS POCH, J. J., BISBAL TUDELA, J. L. Process for fabricating coated cardboard for the packaging of liquids, WO/1999/067464, Barcelona, 1999

Con el fin de definir la capacidad de producción más adecuada para el diseño de la planta piloto para la producción de cetena, se tomó como mercado objetivo las importaciones de los principales derivados de la cetena del sector agropecuario en Colombia.

El ácido acético como reactivo principal para la síntesis de la cetena y del anhídrido acético se puede adquirir en Colombia en condiciones de alta pureza (Ver ANEXO B). La empresa SUCROMILES puede ser uno de los proveedores de la planta pues es el mayor productor de ácido acético en el país¹⁶; otras empresas nacionales que ofrecen ácido acético son Induquímica del Norte en Cucutá y Química Técnica Ltda. en Bogotá.

En Colombia según el DANE el índice de volumen de producción de vinagre y subproductos a base de ácido acético en el 2004 mostró un incremento del 121,8% respecto a 1994¹⁷. En este sector se incluye el anhídrido acético, que es uno de los productos de la planta a diseñar.

Para nuestro caso, la investigación de mercados se dificultó porque la comercialización del ácido acético y anhídrido acético se encuentra restringida debido a la utilización de estas sustancias como precursores químicos en la fabricación de estupefacientes. En cuanto al costo del anhídrido acético la Dirección Nacional de Estupefacientes reporta un valor de \$2293 / kg (+ IVA) para la vigencia 2008. Las condiciones para el desarrollo de una industria de este tipo en Colombia y en el mundo tienen restricciones legales que no hacen atractiva la inversión extranjera en proyectos, que a pesar de su creciente mercado no encuentran escenarios adecuados para su financiación, montaje y funcionamiento.

¹⁶ MARTÍNEZ, H. et al. La agroindustria del azúcar en Colombia, documento de trabajo N°80. Observatorio Agrocadenas Colombia. Ministerio de Agricultura y Desarrollo rural. 2005

¹⁷ DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADÍSTICA. Volúmenes de producción Colombia sector institucional: 1994-2004. [www.dane.gov.co]

2 PROPUESTA DE DISEÑO

Teniendo en cuenta los antecedentes mencionados se origina esta propuesta de diseño de una planta piloto multipropósito para la producción de anhídrido acético y ácido sórbico; con esto se pretende generar interés en la realización de un estudio detallado que de resultar factible presentaría a la industria nacional una atractiva alternativa para incursionar en la producción de sustancias químicas tan importantes a nivel comercial como lo son los principales derivados de la cetena.

2.1 FASE I: SÍNTESIS DE CETENA

Tradicionalmente el proceso de obtención de cetena a escala industrial se realiza por ruptura térmica de acetona a condiciones de presión atmosférica, alimentando la acetona líquida fresca a temperatura ambiente a un horno para ser vaporizada calentándola a 635°C donde la conversión es del 20%.

La reacción en el horno es la siguiente:^{18,19}



Debido a la inestabilidad de la cetena, ésta se puede descomponer de la siguiente forma:^{20,21}

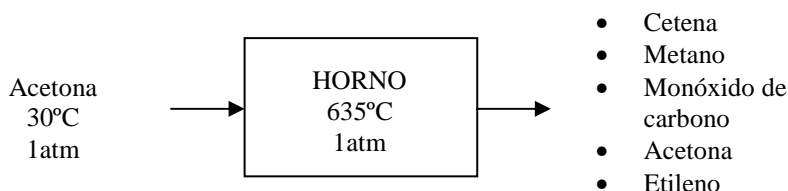


Fig. 7 Diagrama entrada – salida para la síntesis de cetena por ruptura térmica de acetona

Según los estudios de Martínez²² es posible obtener cetena mediante un proceso catalítico, con mejores conversión y selectividad hacia la cetena, a presión atmosférica y

¹⁸ WEISSERMEI, C., ARPE, H.J. Industrial Organic Chemistry. 3rded. VCH Publishers. New York. 1997

¹⁹ STURZENEGGER, A. et al. Preparation of ketene. U.S. Patent 2,863,922. 1958

²⁰ RICE F.O., VOLLRATH R.E. The thermal decomposition of acetone in the gaseous state. Proceedings of the Nacional Academy of Sciences of the United States of America. Vol. 15. N°9. 1929

²¹ GRAVES, G.D et al. Manufacture of ketene. U.S. Patent 2,069,243. 1937

²² MARTÍNEZ. Ob. cit. Abstract

temperaturas menores que en la pirólisis. Basado en ello, se propone implementar la síntesis de cetena en las siguientes condiciones: a partir de ácido acético líquido que se mezcla en proporción 1:20 molar con nitrógeno gaseoso, el cual es el gas de arrastre; luego esta mezcla es calentada a 400°C y reacciona produciendo en partes iguales cetena y agua con una conversión del 90% según la reacción:

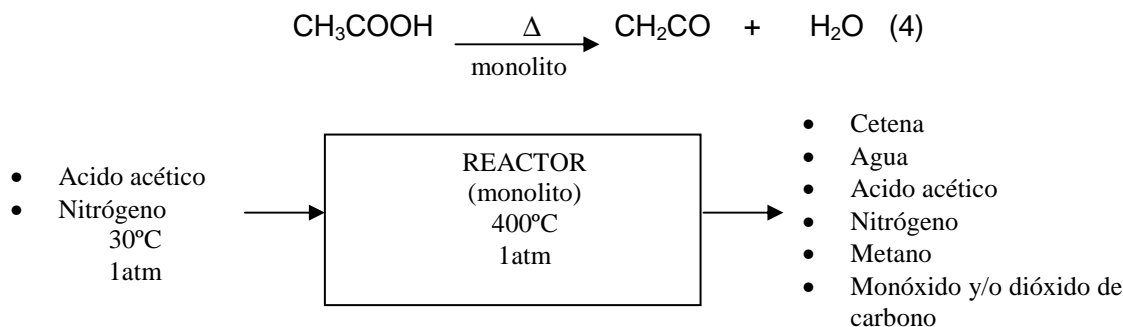


Fig. 8 Diagrama entrada – salida para la síntesis catalítica de cetena a partir de ácido acético
(Fuente: Elaboración propia)

A la corriente de salida del reactor se deberá separar la cetena que será alimentada a la línea de producción de sus derivados. Para esto se sugiere:

- Enfriar por debajo del punto de evaporación de la cetena, es decir, de -41°C hasta obtener una mezcla de ácido acético y agua sólidos con la cetena líquida; el nitrógeno permanecerá gaseoso y así podrá ser retirado. Luego de esta operación la mezcla se calienta gradualmente por encima de -41°C con el fin de obtener la cetena pura gaseosa; finalmente se separan los componentes de la mezcla que aún permanezcan sólidos.
- Utilizar un condensador-separador para retirar por los fondos la mezcla líquida de ácido acético y agua; la cetena y el nitrógeno permanecerán gaseosos y así serán alimentados a los procesos donde se consumirá la cetena y luego se recuperará el nitrógeno. La Fig. 9 muestra el diagrama básico de flujo de la síntesis de cetena aquí propuesto.

2.2 FASE II: SÍNTESIS DE DERIVADOS

2.2.1 Anhídrido acético Existen actualmente tres rutas comerciales para la obtención del anhídrido acético: la oxidación del acetaldehído con O₂, la carbonilación del

metilacetato o por ruptura térmica del ácido acético²³. Las especies que participan en el proceso basado en la ruptura térmica del ácido acético son: cetena (CH₂CO), ácido acético (CH₃COOH), anhídrido acético ((CH₃CO)₂O) y/o nitrógeno (N₂).

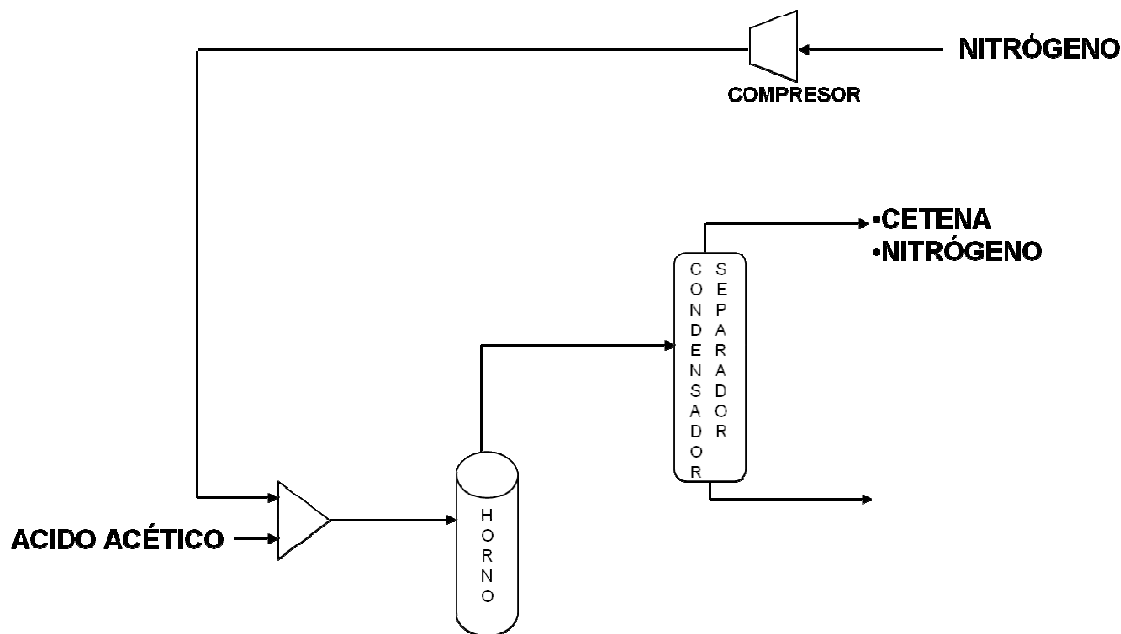
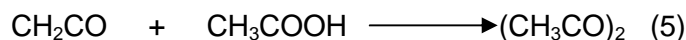


Fig. 9. Diagrama básico de flujo para la síntesis de cetena (Fuente: Elaboración propia)

La cetena gaseosa se mezcla en relación molar 1:6^{24,25} con ácido acético líquido que ingresa a temperatura ambiente y presión atmosférica en un reactor isotérmico que debe operar a 80°C, donde se produce la reacción de formación del anhídrido acético, con una conversión total de cetena.

La obtención de anhídrido acético está dada por la siguiente ecuación:



Los productos gaseosos que abandonan el reactor a 80°C contienen gran cantidad de ácido acético y nitrógeno. Estas sustancias deben recuperarse y reciclarse al proceso. Como primer paso, el gas se enfría a 30°C en un condensador parcial y la mezcla bifásica resultante se separa en una unidad flash. El nitrógeno que deja el flash se recircula al mezclador que alimenta el horno para la síntesis de cetena. Para recuperar el ácido se alimenta la mezcla líquida a un tren de separación de columnas de destilación donde se obtendrá una corriente de vapor compuesta predominantemente de ácido acético. Por los

²³ NEXANT CHEMSYSTEMS REPORTS. Processing routes to acetic anhydride. 2004 [http://nexant.ecnext.com]

²⁴ MESTANZA, A., PINEDA, L. Simulación de Procesos. Obtención de anhídrido acético a partir de acetona. 2007 [http://simulacioniq.blogspot.com]

²⁵ ABAECHERLI, C., MILLER, R.J. in Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons. New York. 1991

fondos se va concentrando el anhídrido acético hasta alcanzar 99% tanto de pureza como recuperación respecto al anhídrido que entra a la primera columna de separación. El diagrama de flujo del proceso de producción de anhídrido acético descrito anteriormente se muestra en la Fig.10

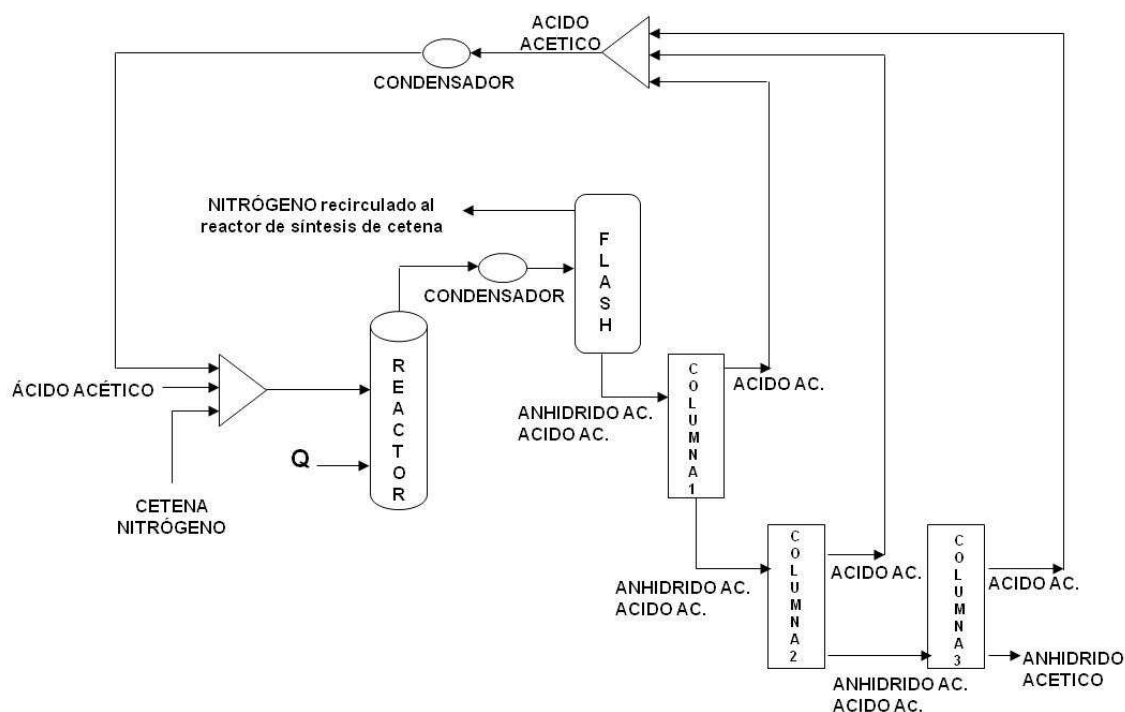
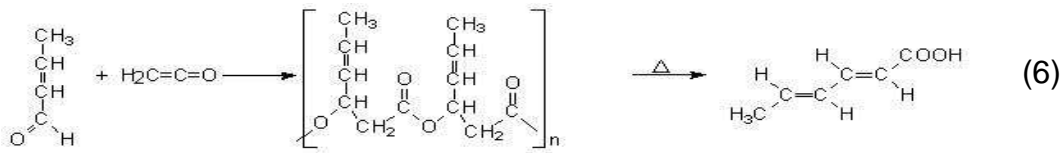


Fig. 10. Diagrama básico de flujo para la síntesis de anhídrido acético (Fuente: Elaboración propia a partir de Mestanza, 2007)

La simulación del proceso de obtención de anhídrido acético se realizó con el software HYSYS usando el modelo de coeficientes de actividad NRTL necesario para representar la fase de equilibrio del sistema líquido-vapor, así como otras propiedades termodinámicas, dada la naturaleza de los compuestos utilizados.

2.2.2 Ácido sórbico Para la obtención del ácido *trans-trans*-2,4-hexadienoico, denominado ácido sórbico se debe hacer reaccionar el crotonaldehído con cetena entre 30-40°C, obteniendo un poliéster (γ -vinil- γ -butirolactona). Como catalizadores se usan sales solubles de Zn o Cd de ácidos carboxílicos superiores, por ejemplo, isobutirato de zinc. Luego el poliéster se despolimeriza a ácido sórbico por termólisis o por hidrólisis ácida²⁶:

²⁶ UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MÉXICO, Facultad de Química, Química Orgánica. [www.unam.mx]

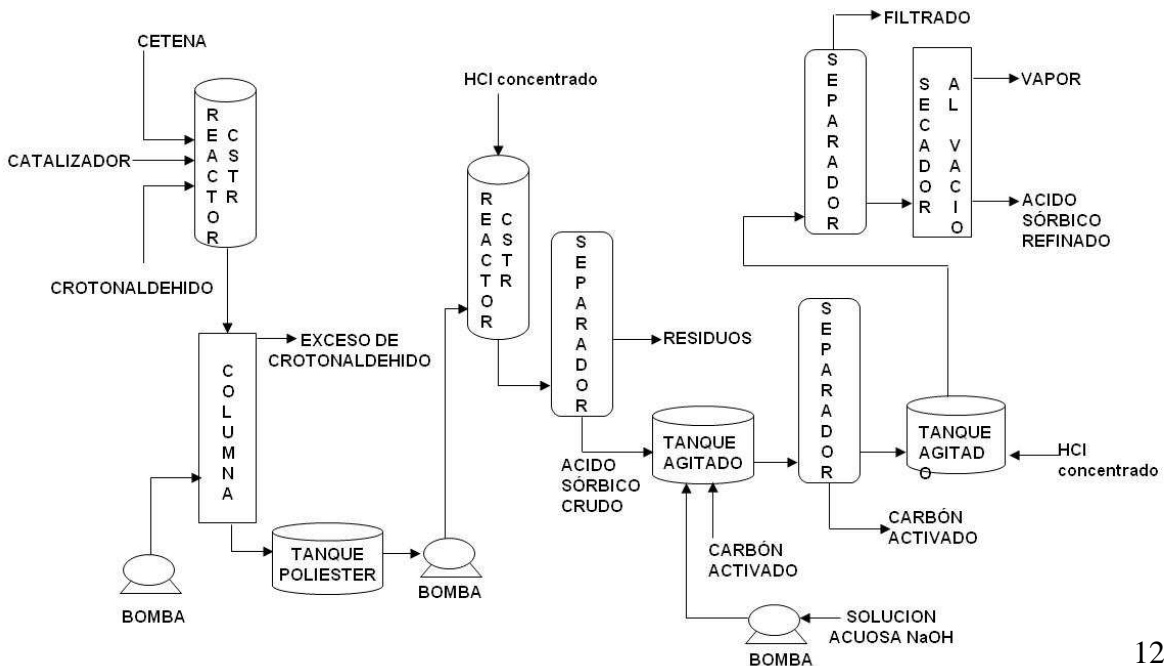


Reacción de síntesis de ácido sórbico

La cetena gaseosa se debe mezclar en relación molar de 2:7 con crotonaldehído líquido y de 8:1 con el catalizador elegido. Estos compuestos ingresan a temperatura ambiente y presión atmosférica en un reactor con agitador que debe operar a una temperatura entre 30-40°C, donde se produce la reacción de formación del ácido sórbico. Después de completar la reacción, el exceso de crotonaldehído se remueve por destilación bajo presión reducida para separar el poliéster, el cual es altamente viscoso. El rendimiento del poliéster es de 77% sobre la base de cetena.

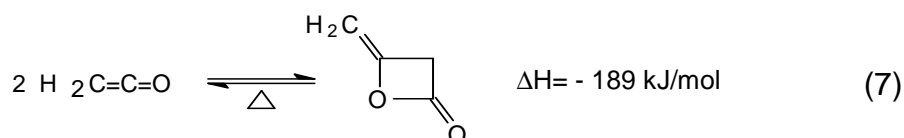
Al poliéster preparado se añade 85% en moles de ácido clorhídrico concentrado, y la mezcla resultante se calienta a 80°C para descomponer el poliéster. La mezcla se separa por filtración obteniendo ácido sórbico crudo. Una solución acuosa de hidróxido de sodio se añade al ácido sórbico crudo formando una solución acuosa de sorbato de sodio, a esta solución se añaden 0.05% en moles de carbón activado para retirar impurezas, pues se requiere obtener una coloración blanca, se agita durante 30 minutos. Luego esta mezcla se filtra para eliminar el carbón activado, se agrega la cantidad de ácido

Fig. 11. Diagrama básico de flujo para la síntesis de ácido sórbico (Fuente: Elaboración propia)



clorhídrico concentrado necesaria para neutralizar el filtrado y la mezcla se enfría para precipitar el ácido sórbico. El ácido sórbico precipitado se separa por filtración y se seca al vacío. El rendimiento de ácido sórbico es de 84,7% sobre la base del poliéster.²⁷ Observando la Fig.11 se detallan los pasos del proceso de síntesis de ácido sórbico en el diagrama de flujo.

2.2.3 Dicetena Una aplicación interesante de la cetena son las reacciones de adición, entre las cuales cuenta la dimerización a dicetena.



Reacción de formación de dicetena

La dicetena se obtiene por dimerización de cetena en torres de flujo descendente, en las cuales se introduce la cetena a 35-40°C en contracorriente con la dicetena líquida²⁸. Una típica planta industrial para producción de dicetena consta de tres grandes secciones: pirólisis, dimerización y purificación. Las principales preocupaciones técnicas son maximizar el rendimiento al tiempo que se evita la formación de grandes cantidades de alquitrán y oligómeros. El producto destilado debe ser cuidadosamente almacenado y manipulado para preservar lo incoloro de éste. La dicetena es generalmente purificada por destilación a presión reducida; la dicetena ultra-alta pureza (99,99%) se puede preparar por recristalización a baja temperatura del material destilado. La destilación debe ser muy cuidadosa, pues la dicetena se polimeriza tanto en medio alcalino como en medio ácido y tiende a ser explosiva.

La dicetena es un poderoso lacrimógeno y puede causar lesiones o quemaduras en la piel o las vías respiratorias. Asimismo, la dicetena auto-condensa rápida y exotérmicamente en presencia de catalizadores ácidos o básicos; por lo que debe mantenerse libre de contaminación. Se almacena mejor como un sólido, de esta forma puede mantenerse estable por muchos meses. La dicetena líquida sufre decoloración gradual y descomposición con liberación de dióxido de carbono, no se debe almacenar en botellas de vidrio.

²⁷ KAMEI, N. et. al. Processes for producing polyesters and producing sorbic acid. U. S. Patent 6,590,122-B1. 2003

²⁸ GRAVES. Ob. cit.

El sulfato de cobre se reporta como estabilizador de dicetena; otros procesos utilizan reacciones químicas con alcoholes o agua para eliminar las impurezas.²⁹

La dicetena se encuentra reportada en la Lista de Sustancias Extremadamente Peligrosas para la Salud de DOT (Departamento de Transporte Americano) y NFPA (Asociación Nacional para la Protección contra Incendios). Reacciona violentamente con el agua formando acetona y dióxido de carbono y su punto de inflamabilidad es de apenas 34°C.³⁰ Teniendo en cuenta estas dificultades de manipulación, conservación y transporte se descarta la implementación de la dicetena en la integración al diseño de la planta multipropósito.

2.3 INTEGRACIÓN DE PROCESOS

El diseño de la distribución de los equipos en la planta multipropósito se planteó haciendo una inspección de los diagramas de flujo de los procesos. La Fase I de la planta se encarga de la síntesis de cetena y la Fase II de la obtención del anhídrido acético y el ácido sórbico, los principales derivados de este compuesto; la dicetena se excluye del diseño por las razones enunciadas al final del numeral anterior (2.2.3). Del estudio de mercados se concluye que se debe programar el funcionamiento de la planta en forma escalonada así; de los 300 días de producción, 225 se destinarán a obtener anhídrido acético y los restantes 75 para ácido sórbico, de tal manera que se pueda suplir el mercado objetivo establecido.

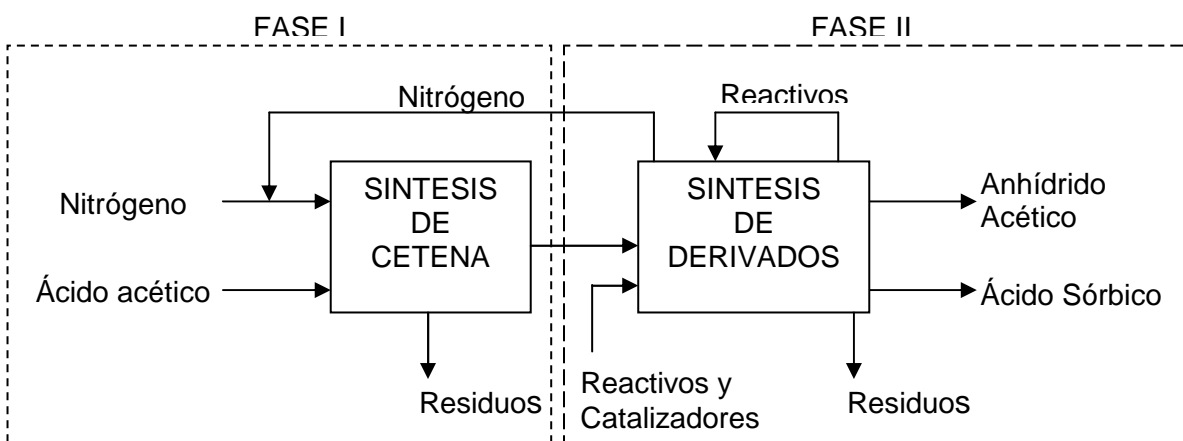


Fig. 12. Diagrama entrada – salida de la planta multipropósito (Fuente: Elaboración propia)

²⁹ AGREDA V.H., ZOELLER J. R. Acetic acid and derivatives. CRC Press.1992

³⁰ NEW JERSEY DEPARTMENT OF HEALTH AND SENIOR SERVICES. Hazardous Substances Fact Sheet: Diketene.

El diagrama entrada - salida de la planta de la Fig. 12, delimita las fases mencionadas anteriormente, en éste se pueden apreciar las entradas, salidas y reciclos del sistema.

Se realizó la simulación de la Fase I de la planta asociada a la obtención de anhídrido acético, de acuerdo a la Fig. 13 se destacan los reciclos de nitrógeno y ácido acético señalados en el diagrama entrada – salida de la planta. En cuanto a los equipos cabe anotar que el uso de mezcladores e intercambiadores de calor es común para las dos fases, así como la utilización de reactores de conversión que simulan el comportamiento de los reactores CSTR. La purificación del anhídrido acético se lleva a cabo en un tren de columnas de destilación, según se muestra en la misma figura, en las cuales se separa el ácido acético que no reaccionó para ser utilizado como reciclo. En el diseño del proceso para la síntesis de ácido sórbico incluido en la Fig. 13, son característicos los separadores y un tanque agitado para la estabilización y limpieza del ácido sórbico crudo. De la misma manera, se utilizan también dos reactores de conversión que deben ser en la práctica de tipo CSTR. En la integración de procesos se propone utilizar el reactor de síntesis de anhídrido acético como reactor de síntesis del poliéster debido a que en ambos casos son CSTR según las patentes consultadas acerca de estos procesos.^{31, 32}

A continuación se relacionan las características de las corrientes principales del proceso: En la Tabla 2 se muestran las corrientes **acido** y **N2**, la corriente **acido** es ácido acético fresco que se introduce al mezclador MIX-101, el cual recibe también la corriente de reciclo **N2** que contiene 99% de nitrógeno con trazas de anhídrido acético y ácido acético.

Tabla 2. Corrientes **acido** y **N2** que entran al mezclador MIX-101 en la fase I de la planta

CARACTERÍSTICA	acido	N2
Fracción vapor mol	0,00	1,00
Temperatura °C	30,00	0,00
Presión atm	1,00	1,00
Flujo Calor kJ/h	-4,601e+5	-5,235e+4
Flujo Molar kmol/h	1,00	20,00
Comp. molar ácido acético	1,000000	0,004259
Comp. molar nitrógeno	-	0,995682
Comp. molar anhídrido acético	-	0,000059

³¹ KAMEI N. Ob. cit.

³² PAINTER, E. et. al. Process for the production of ketene and anhydride acetic. U. S. Patent 3,136,811. 1964

La corriente de mezcla denominada **a cetena** se alimenta al intercambiador de calor E-100 y luego al reactor CRV-102, los cuales ajustados a los requerimientos de temperatura del proceso, equivalen en el montaje de la planta a un horno donde se deben alcanzar 400°C para que se obtenga cetena.

A la salida del reactor CRV-102 se utiliza el separador X-100 que simula el comportamiento de un condensador - separador para retirar el agua producida en la reacción de síntesis de la cetena y junto con ésta, el ácido acético que no reaccionó.

Tabla 3. Corrientes **cetena**, **ácido acético** y **reciclo 5** que entran al mezclador MIX-100 en la fase II correspondiente a la síntesis del anhídrido acético

CARACTERÍSTICA	cetena	ácido acético	reciclo 5
Fracción vapor mol	1,00	0,00	0,00
Temperatura °C	400,00	30,00	30,00
Presión atm	1,00	1,00	1,00
Flujo Calor kJ/h	1,882e+5	-4,601e+5	-3,411e+6
Flujo Molar kmol/h	20,89	1,00	7,375
Comp. molar cetena	0,046752	-	-
Comp. molar nitrógeno	0,953248	-	0,000029
Comp. molar ácido acético	-	1,0000	0,984155
Comp. molar anhídrido acético	-	-	0,015816

En la Tabla 3 se caracterizan las corrientes que ingresan al mezclador MIX-100, la corriente **cetena** del separador X-100, **ácido acético** que alimenta este componente fresco y **reciclo 5** con ácido acético proveniente de los topes de las columnas de destilación donde se separa del anhídrido acético.

Tabla 4. Corriente **2** que entra al reactor CRV-100 en la fase II correspondiente a la síntesis del anhídrido acético

CARACTERÍSTICA	VALOR
Fracción vapor mol	0,9740
Temperatura °C	80,00
Presión atm	1,0000
Flujo Calor kJ/h	-3,671e+6
Flujo Molar kmol/h	29,27
Comp. molar ácido acético	0,282181
Comp. molar cetena	0,033373
Comp. molar anhídrido acético	0,003986
Comp. molar nitrógeno	0,680461

En la Tabla 4 se indica el exceso de ácido acético respecto a la cetena que entra al reactor isotérmico CRV-100. El exceso garantiza que toda la cetena reaccione y facilita además la separación del nitrógeno en el flash V-100 donde la corriente de salida del reactor, previamente enfriada, debe alcanzar temperatura de 0°C.

Tabla 5. Corriente **a col1** que entra a la TORRE-1 en la fase II correspondiente a la refinación del anhídrido acético

CARACTERÍSTICA	VALOR
Fracción vapor mol	0,00
Temperatura °C	21,69
Presión atm	1,0000
Flujo Calor kJ/h	-4,003e+6
Flujo Molar kmol/h	8,293
Comp. molar anhídrido acético	0,131520
Comp. molar ácido acético	0,868455
Comp. molar nitrógeno	0,000026

La columna de destilación TORRE-1 recibe la mezcla de las corrientes de fondos del reactor CRV-100 y del flash V-100, las cuales contienen ácido acético en exceso, anhídrido acético y trazas de nitrógeno, según muestra la Tabla 5.

A continuación fue necesario agregar dos columnas más, conformando un tren de separación que alcanzara los requerimientos de 99% de pureza en el producto final, anhídrido acético, las características de la corriente de fondos de la última columna de destilación se encuentran en la Tabla 6.

Tabla 6. Corriente **anhidrido3** que sale de la TORRE-3 en la fase II correspondiente a la refinación del anhídrido acético

CARACTERÍSTICA	VALOR
Fracción vapor mol	0,00
Temperatura °C	138,20
Presión atm	1,0000
Flujo Calor kJ/h	-5,921e+5
Flujo Molar kmol/h	0,9833
Comp. molar anhídrido acético	0,990000
Comp. molar ácido acético	0,010000

El proceso de obtención del ácido sórbico se inicia en el REACTOR1 que como se mencionó anteriormente es el mismo donde se sintetiza el anhídrido acético. Al mezclador

MIX-100 ingresan tres corrientes: la corriente de salida del condensador - separador que contiene nitrógeno y cetena, la corriente de salida del reactor que recircula la cetena y el nitrógeno y la corriente del crotonaldehído recirculado; los cuales reaccionarán para formar el poliéster. En la Tabla 7 se hace la caracterización de las corrientes de entrada al primer reactor de este proceso.

Tabla 7. Corrientes **reactivo** y **cetena** que entran al REACTOR1 en la fase II correspondiente a la síntesis del ácido sórbico

CARACTERÍSTICA	reactivo	cetena
Fracción vapor mol	0,00	1,00
Temperatura °C	23,00	40,00
Presión atm	1,0000	1,0000
Flujo Calor kJ/h	-1,554e+6	-9,985e+7
Flujo Molar kmol/h	3,50	331,00
Comp. molar crotonaldehído	1,0000	0,689115
Comp. molar cetena	-	0,000193
Comp. molar nitrógeno	-	0,310692

La Tabla 8 caracteriza la corriente que ingresa al separador SEP1, de donde se recircula el crotonaldehído y la cetena que no reaccionaron junto al nitrógeno remanente; el poliéster y ácido sórbico se conducen al REACTOR2, donde se descompondrá todo el poliéster a una temperatura constante de 80°C.

Tabla 8. Corriente **Poliéster** que entra al separador SEP1 en la fase II correspondiente a la síntesis del ácido sórbico

CARACTERÍSTICA	VALOR
Fracción vapor mol	0,00
Temperatura °C	40,00
Presión atm	1,0000
Flujo Calor kJ/h	-1,014e+8
Flujo Molar kmol/h	232,1
Comp. molar poliéster	0,000003
Comp. molar ácido sórbico	0,000363
Comp. molar crotonaldehído	0,997933
Comp. molar cetena	0,000008
Comp. molar nitrógeno	0,001694

El ácido sórbico crudo proveniente del REACTOR2 ingresa al tanque agitado TQ1 donde se le agrega carbón activado y una solución acuosa de hidróxido de sodio, luego de 30 minutos sale del tanque la corriente **A filtrar**, que se caracteriza en la Tabla 9, esta corriente entra al separador SEP2, donde se retira el carbón y se agrega ácido clorhídrico concentrado para neutralizar.

Tabla 9. Corriente **A filtrar** correspondiente a la refinación del ácido sórbico

CARACTERÍSTICA	VALOR
Fracción vapor mol	0,00
Temperatura °C	60,00
Presión atm	1,0000
Flujo Calor kJ/h	-1,536e+4
Flujo Molar kmol/h	0,2020
Comp. molar ácido sórbico	0,480195
Comp. molar carbón activado	0,024753
Comp. molar hidróxido de sodio	0,495053

El ácido sórbico neutralizado y refinado se enfría en el intercambiador E-100 para ser llevado al proceso final de secado al vacío con vapor, con las características mostradas en la Tabla 10.

Tabla 10. Corriente **A secado** correspondiente a la refinación del ácido sórbico

CARACTERÍSTICA	VALOR
Fracción vapor mol	0,00
Temperatura °C	23,00
Presión atm	1,0000
Flujo Calor kJ/h	-90,96
Flujo Molar kmol/h	0,0970
Comp. molar ácido sórbico	1,000000

El diagrama de flujo general de la planta integrada se muestra en la Fig. 14, donde los equipos sombreados en azul son los que se utilizarán en común para la producción de anhídrido acético y ácido sórbico. Las válvulas sombreadas en verde se activarán para direccionar los flujos hacia el proceso específico del derivado que se esté produciendo.

Los flujos de los equipos relacionados en la Tabla 12 corresponden a la simulación para producir aproximadamente 100 kg/h de anhídrido acético, que equivalen a 540 ton/225días. Para el ácido sórbico son 15kg/h que equivalen a 27 ton/75días. Sobre la base de funcionamiento de la planta de 300 días/año.

Tabla 11. Caracterización de equipos de la planta

Equipo	Nº Unidades	Flujo (m ³ /h)	Volumen (m ³)	Diámetro (m)	Longitud (m)
Intercambiador	3	0,4 – 1,2	-	0,3	0,5
Reactor	2	1,2 – 3,0	0,3	0,6	1,0
Flash	1	1,0	1,0	0,8	1,5
Separador	2	0,8 – 3,0	1,5	0,8	1,5
Tanque	1	0,1	0,2	0,8	1,0
Torre de destilación (9platos c/u)	3	0,1 – 0,5	2,0	1,5	6,0
Horno	1	0,7	2,0	0,8	2,0
Mezclador	3	0,4 – 1,2	0,1	0,5	0,8
Compresor	1	0,7 – 1,0	0,5	1,5	2,5
Secador al vacío	1	0,1	0,2	0,8	2,0
Bombas	5	0,4 – 3,0	-	-	0,3
TOTAL	23				

2.4 ESTIMACIÓN DE COSTOS

Método basado en el Equipo Fundamental

Se escogió como equipo fundamental el compresor requerido en la planta para el reciclo de nitrógeno, utilizado en la síntesis de cetena, ya que por referencias se ha comprobado que el compresor en una planta alcanza hasta un 50% del costo total de los equipos. Para calcular el valor de este equipo se tomó como referencia el valor indicado en el programa IQDATABASEUIS³³

Compresor centrífugo (50 psia a la descarga)

- Capacidad (Q): 500 ft³/min
- Precio: US\$595400
- Año: 1998

El escalamiento para la capacidad deseada se calculó mediante la fórmula:

$$\text{Costo equipo A} = \text{Costo equipo B} * (\text{capacidad A/capacidad B})^{0.6}$$

Capacidad requerida: 12 ft³/min

$$\text{Costo equipo A} = 595400 * (12/500)^{0.6} = \text{US\$63524}$$

Se supone un incremento de costo de 1% por año, por lo tanto el valor aproximado para el año 2008 será: US\$63524*1.1= US\$69876

³³ PORRAS, Luis Carlos et. al. Director, Doctor Leonardo Acevedo. IQDATABASEUIS. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2005

Fig. 14. Diagrama de flujo de la planta para la síntesis de cetena, integrado al proceso de obtención de anhídrido acético y ácido sórbico (Fuente: Elaboración propia)

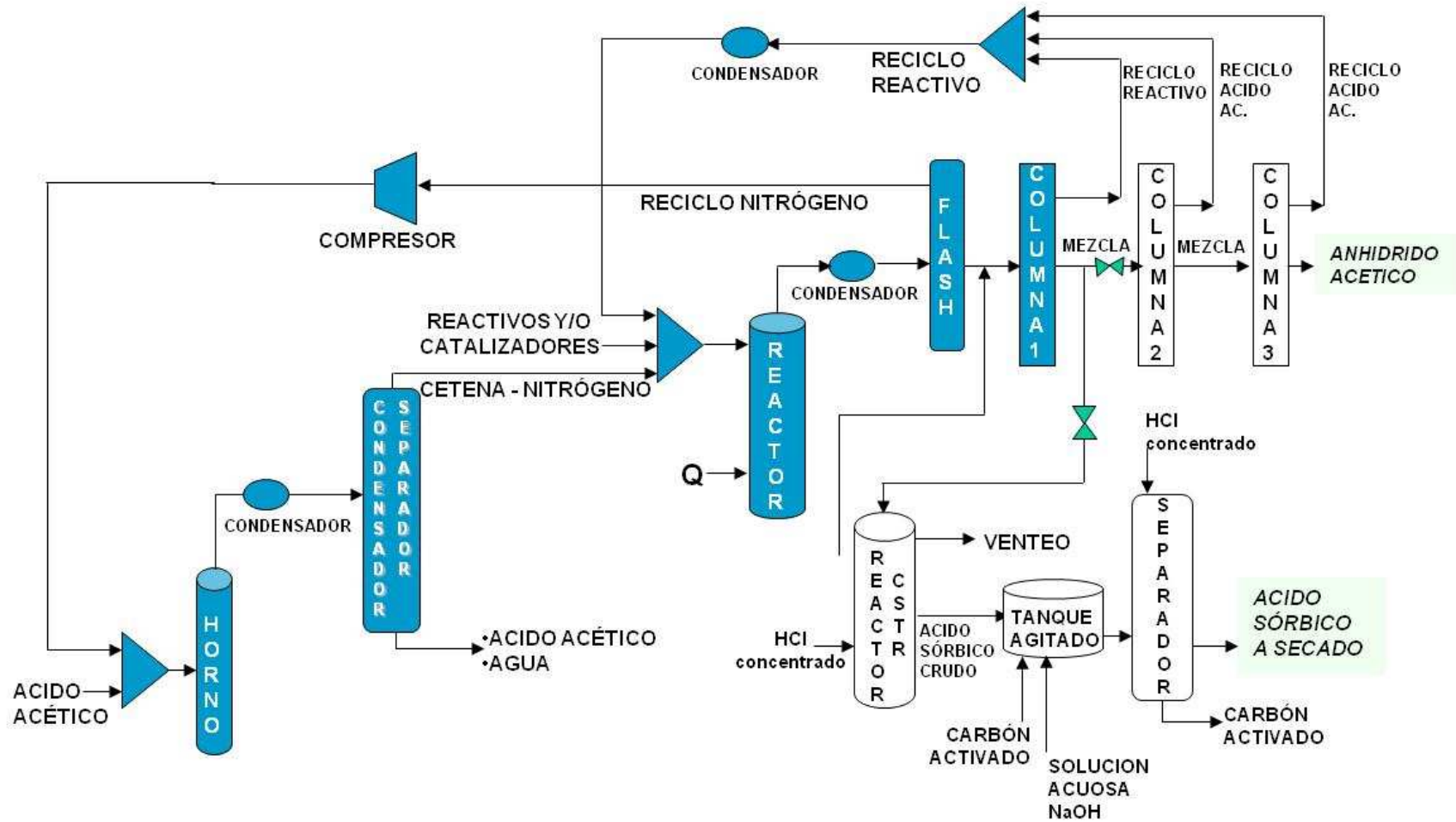


Tabla 12. Cálculo aproximado del costo de la planta basado en el equipo fundamental

COMPONENTES	%ASUMIDO DEL TOTAL	COSTOS (US \$)	%FRACCIONADO DEL ASUMIDO
Compra del equipo	25	69.876	23.0
Instalación equipo adquirido	9	25.155	8.3
Instrumentación (instalada)	7	19.565	6.4
Tuberías (instaladas)	8	22.360	7.3
Eléctrica (instalada)	5	13.975	4.6
Edificios (incluyendo servicios)	5	13.975	4.6
Mejoras	2	5.590	1.8
Centros de servicio (instalado)	15	41.926	13.8
Terreno	1	2.795	0.9
Ingeniería y supervisión	10	27.950	9.2
Expensas de construcción	12	33.540	11.0
Pago del contratista	2	5.590	1.8
Contingencia	8	22.360	7.3
TOTAL		304.659	100

El costo total aproximado de la planta es según la Tabla 11 de US\$304.659, este valor no debe ser considerado como dato exacto, ya que corresponde a un método donde no se tienen en cuenta los costos totales de equipos. Los porcentajes se tomaron de la tabla de costos estimados para plantas multipropósito según Peters & Timmerhaus.³⁴

En el ANEXO C se encuentran las tablas correspondientes al ingreso por ventas anuales correspondientes a la producción estimada y la proyección de flujo de caja, en la cual se tomó como capital inicial US\$310.000, los cuales figuran en la celda Bancos.

Se calculó una depreciación como la razón entre activos fijos (primeras ocho filas de la Tabla 12) y vida útil (10años). Se obtuvo un saldo negativo para el primer año que corresponde al periodo de montaje de la planta. Teniendo en cuenta estimativos de aumento de producción, costos totales e impuestos se calculó un ingreso positivo para el primer año de funcionamiento de la planta, lo cual califica este proyecto como viable preliminarmente. Sin embargo se requieren estudios más detallados para evaluar la factibilidad del montaje de esta planta, ajustando costos de equipos, instalaciones y materias primas, entre otros.

³⁴ PETERS & TIMMERHAUS. Plant design and economics for chemical engineering. McGraw-Hill. 4^a ed. 1991

CONCLUSIONES

- El estudio del mercado colombiano mostró que el volumen de las importaciones de anhídrido acético y ácido sórbico en el sector agropecuario justifican la instalación de plantas productoras de estas sustancias en el país.
- La integración de los procesos en el diseño básico de la planta determinó la utilización de equipos para uso común en la producción de anhídrido acético y ácido sórbico con el fin de disminuir gastos energéticos y operacionales.
- La proyección de flujo de caja estimada para la planta reportó utilidades a partir del primer año de funcionamiento calificando este proyecto como viable preliminarmente.

RECOMENDACIONES

- Tomar como punto de partida este trabajo para estudios detallados que permitan establecer la factibilidad de ejecutar un proyecto de estas características.
- Gestionar los permisos de acceso a la información respecto a sustancias restringidas, para este caso, anhídrido acético y ácido acético, debido a la dificultad de valorar datos tanto de carácter industrial como de mercados.

BIBLIOGRAFIA

1. ABAECHERLI, C., MILLER, R.J. (1991). Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons. New York
2. AGREDA, V.H., ZOELLER, J. R. (1992). Acetic acid and derivatives. CRC Press
3. COSTAS POCH, J. J., BISBAL TUDELA J. L. (1999). Process for fabricating coated cardboard for the packaging of liquids - WO/1999/067464. Barcelona
4. DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA. (2005). Volúmenes de producción Colombia sector institucional 1994-2004 [www.dane.gov.co]
5. DIRECCIÓN NACIONAL DE ESTUPEFACIENTES. (2008). Precios de referencia para compra-venta de insumos químicos incautados para la vigencia del año 2008. Bogotá, Febrero de 2008 [www.dnecolombia.gov.co]
6. DIARIO OFICIAL DE LA UNIÓN EUROPEA. (2005). Nº L182. Referencia 2005/493/CE. Julio 13 de 2005 [http://eur-lex.europa.eu/es/index.htm]
7. GLOBAL ACETATE MANUFACTURERS ASSOCIATION, Global Map [www.acetateworld.com]
8. GRAVES, G. D. et al. (1937). Manufacture of ketene. U.S. Patent 2,069,243
9. KAMEI, N. et. al. (2003). Processes for producing polyesters and producing sorbic acid. U. S. Patent 6,590,122-B1
10. LEE, D. (2007). “The World; China’s additives on menu in U.S” Los Angeles Times. May 18 de 2007
11. MALVEDA, M., KISHI, A. (2006). Chemical Economics Handbook, SRI Consulting. December 2006
12. MARTÍNEZ, H. et al. (2005). La agroindustria del azúcar en Colombia, documento de trabajo N°80. Observatorio Agrocadenas Colombia. Ministerio de Agricultura y Desarrollo rural
13. MARTÍNEZ, R. (2001). Síntesis catalítica de cetenas en monolitos de sílica a tiempos de contacto cortos, Patente y tesis de doctorado. Universidad de Delaware

14. MESTANZA, A., PINEDA L. (2007). Simulación de Procesos. Obtención de anhídrido acético a partir de acetona. [<http://simulacioniq.blogspot.com>]
15. METTLER-TOLEDO. Química Especializada News 3. [www.mt.com]
16. NEW JERSEY DEPARTMENT OF HEALTH AND SENIOR SERVICES. Hazardous Substances Fact Sheet: Diketene.
17. NEXANT CHEMSYSTEMS REPORTS. (2004). Processing routes to acetic anhydride. [<http://nexant.ecnext.com>]
18. NINGBO WANGLONG GROUP. [www.wanglong.com]
19. OLIVER, T. Nutrición y recetas. [www.nutricionyrecetas.com]
20. PAGE, J. S. (1996). Conceptual cost estimating manual. Editorial Gula.
21. PAINTER, E. et. al. (1964). Process for the production of ketene and anhydride acetic. U. S. Patent 3,136,811.
22. PETERS & TIMMERHAUS. (1991). Plant design and economics for chemical engineering. McGraw-Hill. 4^a ed.
23. PORRAS, Luis Carlos, et. al. Director, Doctor Leonardo Acevedo. (2005). IQDATABASEUIS. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga
24. QUÍMICA HONGYE S.A. [www.hongyechem.com]
25. RICE F.O., VOLLRATH R.E. (1929). The thermal decomposition of acetona in the gaseous state. Proceedings of the National Academy of Sciences. Vol. 15.
26. SINOWODA. [www.nusyea.com]
27. STURZENEGGER, A. et al. (1958). Preparation of ketene. U.S. Patent 2,863,922.
28. SUCROMILES. [www.sucromiles.com.co]
29. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MÉXICO, Facultad de Química, Química Orgánica. [www.unam.mx]
30. WEISSERMEL, C., ARPE, H.J. (1997). Industrial Organic Chemistry. 3rded. VCH Publishers. New York.

ANEXOS

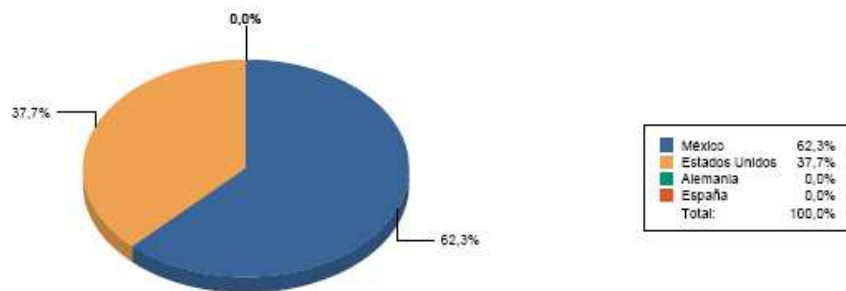
ANEXO A



Origen de las importaciones del sector agropecuario 2003 - 2008

2915240000 Anhidrido acético.

Participación acumulada por volumen

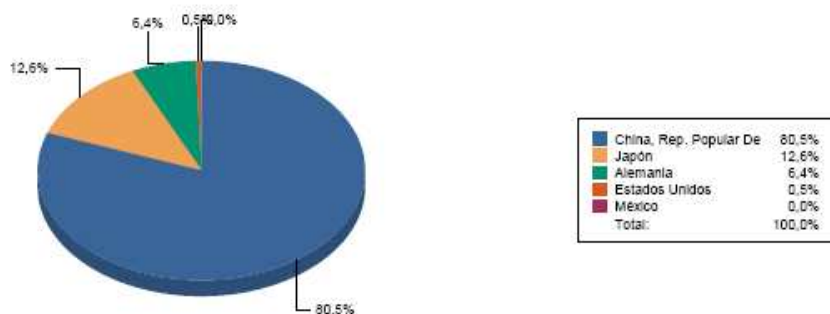


Año	País	Valor (Miles US\$)	Volumen (toneladas)
2008		123,24	95,40
	Estados Unidos	102,80	86,99
	México	20,24	8,40
	Alemania	0,11	0,01
	España	0,09	0,01
2007		839,88	613,81
	Estados Unidos	542,04	475,00
	México	296,39	138,65
	Alemania	1,28	0,08
	España	0,16	0,07
2006		769,78	642,93
	Estados Unidos	546,72	525,24
	México	222,63	117,66
	Alemania	0,43	0,02
2005		959,38	915,27
	México	607,85	566,45
	Estados Unidos	351,06	348,79
	Alemania	0,40	0,02
	España	0,06	0,01
2004		712,33	835,60
	México	636,05	747,55
	Estados Unidos	74,83	87,97
	Alemania	1,45	0,08
2003		753,92	935,74
	México	753,45	935,71
	Alemania	0,47	0,03

Origen de las importaciones del sector agropecuario 2003 - 2008

2916191000 Ácido sórbico y sus sales.

Participación acumulada por volumen



Año	País	Valor (Miles US\$)	Volumen (toneladas)
2008	Japón	46,78	13,80
	China, Rep. Popular De	5,06	1,50
2007	China, Rep. Popular De	317,78	109,40
	Japón	192,01	56,56
	Alemania	69,90	17,00
	Estados Unidos	2,89	0,25
	Bélgica y Luxemburgo	0,12	0,00
	México	0,00	0,00
	Guatemala	0,00	0,00
	2006	China, Rep. Popular De	531,28
Alemania	20,15	4,05	
Estados Unidos	12,80	2,42	
Japón	0,41	0,05	
Chile	0,04	0,00	
2005	China, Rep. Popular De	414,73	119,00
	Alemania	32,82	7,51
	Estados Unidos	2,88	0,17
	Ecuador	0,00	0,00
2004	China, Rep. Popular De	40,89	14,00
	Alemania	21,19	5,01
	Estados Unidos	0,70	0,05
	México	0,75	0,02
	No Declarados.	0,03	0,00
	Zona Franca Barranquilla.	0,00	0,00

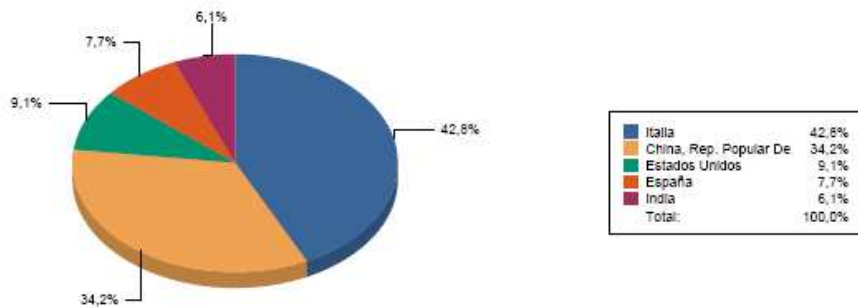


Origen de las importaciones del sector agropecuario 2003 - 2008

2932290090

Las demás lactonas.

Participación acumulada por volumen



Año	País	Valor (Miles US\$)	Volumen (toneladas)
2004		2.925,50	136,70
	Italia	107,43	51,53
	China, Rep. Popular De	1.396,57	41,08
	España	130,87	11,97
	Estados Unidos	157,76	10,53
	India	409,97	7,15
	Francia	9,58	4,98
	Japón	97,21	4,25
	Alemania	24,10	1,58
	México	20,82	1,55
	Suiza	79,43	0,85
	Taiwán (Formosa)	6,94	0,54
	No Declarados.	11,98	0,30
	Reino Unido	143,54	0,26
	Hungría	325,41	0,13
	Argentina	3,60	0,02
	Holanda (Países Bajos)	0,03	0,00
Brasil	0,00	0,00	
Israel	0,28	0,00	
Venezuela	0,00	0,00	
2003		2.598,08	124,09
	Italia	130,70	47,07
	China, Rep. Popular De	952,56	37,77
	Estados Unidos	124,54	10,47
	India	530,58	6,97
	Japón	127,87	6,61
	España	93,82	5,78
	No Declarados.	39,05	2,12
Francia	12,27	2,02	

Fuente: Elaboró AGRONET con base en estadísticas de comercio exterior del DANE

Página 1 de 2

ANEXO B

ESPECIFICACIONES ÁCIDO ACÉTICO³⁵

Nombre Comercial

Ácido Acético Natural

Nombre Técnico

Ácido etanoico, Ácido Acético.

Peso Molecular: 60.053 Daltons

Características

Propiedades físicas y químicas: Líquido incoloro corrosivo con olor característico y sabor ácido. Es completamente soluble en agua, Alcohol, Éter y Benceno.

Especificaciones

REQUISITOS	UNIDADES	ESPECIFICACIÓN	MÉTODOS DE ANÁLISIS
Pureza	% m/m	Min 99.5	I.10.4.2.29.1
Humedad (Método Karl Fischer)	% m/m	Max 0.5	I.10.4.2.27.2
Densidad Relativa (20/20 °C)		1.052 ± 0.003	I.10.4.2.10.5
Punto de Cristalización	°C	Min 15.8	I.10.4.2.14.1
Aldehídos (Expresados como Acetaldehídos)	% m/m	Max. 0.005	I.10.4.2.14.5
Tiempo de Oxidación (Prueba de KMnO ₄)	Horas	Min 2	USP.23 NF18 Pag.30
Cloruros	Prueba Cualitativa	Negativo	USP.23 NF18 Pag.30
Sulfatos	Prueba Cualitativa	Negativo	USP.23 NF18 Pag.30
Metales Pesados (Expresados como Plomo)	ppm	Max 5.0	USP.23 NF18 Pag.30
Residuo No Volátil	% m/v	Max 0.001	USP.23 NF18 Pag.30
Color	Unidades APHA	Max 30	I.10.4.2.10.4
Olor	Irritante		I.10.4.2.10.2

Presentación

- Garrafa de 60 litros
- Tambores de 200 litros
- Granel en carrotanques

³⁵ SUCROMILES. [www.sucromiles.com.co]

ANEXO C

TABLAS DE PROYECCIÓN ECONÓMICA

Ingresos por ventas anuales correspondientes a la producción estimada

PRODUCTO	Unidades (kilogramos)	Precio / kilogramo (dólares)	Precio total (dólares)
Anhídrido acético	540.000	1,2 ³⁶	648.000
Ácido sórbico	27.000	4,0 ³⁷	108.000
TOTAL INGRESOS POR PRODUCTOS			756.000

Proyección de flujo de caja

RUBROS	Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
Ingresos por ventas	0	756.000	801.360	849.442	900.408	954.433
Costo Total	0	503.974	514.053	521.764	529.591	537.535
Utilidad antes de Impuestos	0	252.026	287.307	327.677	370.817	416.898
Impuestos	0	85.689	97.684	111.410	126.078	141.745
Utilidad después de Impuestos	0	166.337	189.622	216.267	244.739	275.153
Reserva Legal	0	38.258	43.613	49.741	56.290	63.285
Depreciaciones	0	21.242	21.242	21.242	21.242	21.242
Bancos	310.000	0	0	0	0	0
UTILIDAD BRUTA	-288.758	149.322	167.251	187.768	209.691	233.110

³⁶ DIRECCIÓN NACIONAL DE ESTUPEFACIENTES. Precios de referencia para compra-venta de insumos químicos incautados para la vigencia del año 2008. Bogotá, Febrero de 2008 [www.dnecolombia.gov.co]

³⁷ LEE. Ob. cit.