

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

V. I. VALBUENA MACHUCA* I. D. ORDOÑEZ**; R. MARTINEZ REY***

*Centro de Investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, vinvama@yahoo.com

**Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, ivanorse@yahoo.com.mx

***Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, rmartine@uis.edu.co

Fecha Recepción: 28 de Marzo de 2009

Fecha Aceptación: 14 de Abril de 2009

RESUMEN

Este trabajo presenta el diseño básico de una planta multipropósito para producir anhídrido acético y ácido sórbico a partir de cetena obtenida por deshidratación de ácido acético en reactores monolíticos tipo espuma funcionalizados con sílice. Esta tecnología surge como alternativa a la síntesis de cetena mediante ruptura térmica de ácido acético, la cual involucra altos consumos de energía y aditivos tóxicos. La capacidad de la planta fue el resultado de los análisis del mercado de consumo de la cetena y de su cadena de valor industrial a nivel nacional. El diseño de la planta se basó en el concepto de la integración de procesos, mediante la modificación, en conjunto, de los diagramas de flujo de los procesos tradicionales de los diferentes productos y la utilización de la cetena como reactivo común.

Palabras claves: Reactores Monolíticos, Cadena de Valor, Integración de Procesos, Cetena

ABSTRACT

A basic design of a multipurpose plant to produce acetic anhydride and sorbic acid from ketene is presented. The ketene is obtained from catalytic dehydration of acetic acid on foam monoliths functionalized with silica. This technology is emerging as an alternative to the traditional pyrolysis of acetic acid because it does not involve high energy consumption and dangerous reactants. The plant capacity was estimated from the analysis of the Colombian consumer market ketene and its industrial value chain.

Keywords: Multipurpose Plant, Ketene, Monoliths Functionalized, Value Chain

INTRODUCCIÓN

La síntesis de cetena a escala industrial mediante la ruptura térmica de ácido acético es un proceso de reacción no catalítica, que presenta desventajas tales como: uso de grandes cantidades de reactivos y disolventes tanto tóxicos como corrosivos, alto consumo de energía, y bajos niveles tanto de conversión como de selectividad hacia la cetena. Barteau y otros [2] demostraron que es posible obtener cetena en monolitos espuma funcionalizados con sílice a partir de ácido acético, con una alta conversión (85%) y una alta

selectividad hacia la cetena (90%). Adicionalmente, esta tecnología tiene como ventaja la posibilidad de la utilización del monolito como un 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 y ácido sórbico. Este escalado no tiene precedentes técnicamente hablando para monolitos espuma, ni para la síntesis de cetenas.

CADENA DE VALOR INDUSTRIAL DE LA CETENA

Los principales productos comerciales que se obtienen a partir de la cetena son anhídrido acético y ácido sórbico, los cuales representan cerca del 95% del consumo total de cetena a nivel mundial [7]. 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.

Panorama Mundial

El 89% de la cetena producida se destina a la síntesis de anhídrido acético [7], del cual se obtienen compuestos químicos de alto consumo como: acetato de celulosa y triacetato de glicerol (industria de plásticos), tetra-acetil-etilendiamina – EDTA (agente activador de blanqueamiento), ácido acetilsalicílico (Aspirina), N-(4-hidroxifenil), etanamida (Acetaminofén) y almidón acetilado (alimentos congelados y enlatados). La fabricación del acetato de celulosa es el principal proceso consumidor de anhídrido acético. 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 [5]. Al acetato de celulosa le sigue en orden de consumo el EDTA, el cual se utiliza como aditivo en la industria textil, papelera y de detergentes [13]. Un importante proveedor de materiales químicos produce 10.000 toneladas anuales de EDTA [9]. La aspirina es comercialmente el analgésico más consumido en la actualidad, con la importante cifra de 40.000 toneladas anuales; en el mundo entero se consumen diariamente 216 millones de comprimidos de este fármaco.

El ácido sórbico es el segundo derivado en importancia de la cetena, pues consume el 5% de su producción [7]. Este ácido junto con sus

sales, los sorbatos de sodio, calcio y potasio son los conservantes más usados en la industria alimenticia. En Europa el sorbato de potasio representa el 70% en las ventas de conservantes y el ácido sórbico el 30% restante [4]. China lidera el mercado de conservantes en el mundo; su industria se destaca por una alta capacidad de producción con costos inferiores respecto a los de otros países productores. Las empresas chinas consultadas tienen una capacidad entre 12.000 a 18.000 ton/año de ácido sórbico y/o sorbatos [11,14].

Otra sustancia derivada de la cetena es su dímero, la dicetena. La aplicación comercial más conocida de la dicetena es la acetoacetilación de alcoholes para obtener ésteres de acetoacetato. Entre estos, los ésteres de mayor uso son el etilacetoacetato (EAA) y el metilacetoacetato (MAA), los cuales son precursores de antibióticos, edulcorantes sintéticos, insecticidas, herbicidas y pigmentos orgánicos [7]. 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 encolado [3]. En la Figura 1 se puede apreciar de manera detallada la cadena de valor industrial de la cetena hasta su segundo nivel de derivación.

Panorama en Colombia

El mercado colombiano presenta un importante consumo de anhídrido acético y ácido sórbico; estas sustancias no se producen en el país, por tanto deben ser importadas en su totalidad. Según el Portal de la Red de Información y Comunicación Estratégica del Sector Agropecuario – AGRONET – se importaron durante el año 2007: 613,81 toneladas de anhídrido acético y 183,21 toneladas de ácido sórbico [1]. Este consumo se tomó como mercado objetivo para definir la capacidad de producción en el diseño de la planta piloto para la producción de la cetena requerida para la obtención del anhídrido acético y ácido sórbico. Otros derivados como la dicetena no son tenidos en cuenta para el diseño aquí propuesto dado el bajo porcentaje de consumo en el mercado. La dicetena presenta adicionalmente una alta reactividad química la cual ofrece una peligrosidad para el almacenamiento y la distribución [7, 10].

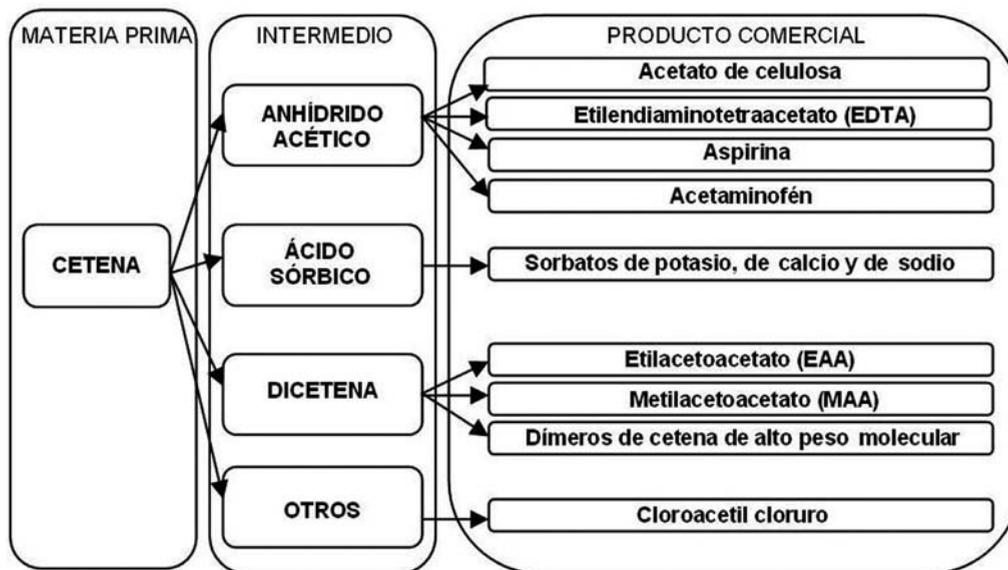


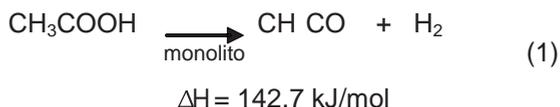
Figura 1. Cadena de valor industrial de la cetena

PROPUESTA DE DISEÑO

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores se propone el diseño de una planta piloto multipropósito para la producción de anhídrido acético y ácido sórbico; con la realización de este estudio y su factibilidad técnico - económica se pretende generar interés a la industria nacional para que tenga una atractiva alternativa de incursionar en la producción de sustancias químicas tan importantes a nivel comercial como lo son los principales derivados de la cetena. El diseño de la planta piloto se hizo en dos fases: la Fase I fue dedicada a la síntesis de cetena y la Fase II fue dedicada a la síntesis de sus derivados.

Fase I: Síntesis de cetena

Según Martínez y otros [8] es posible obtener cetena mediante un proceso catalítico con monolitos funcionalizados con sílice. Este proceso ofrece una mejor conversión y selectividad hacia la cetena cuando la reacción se realiza a temperaturas menores que las de la pirólisis tradicional. Basado en ello, se propone implementar la síntesis de cetena en las siguientes condiciones: el ácido acético se mezcla en proporción 1:20 molar con nitrógeno gaseoso (gas de arrastre), luego esta mezcla se calienta a 550°C e ingresa al reactor monolítico produciendo cantidades equimolares de cetena y agua con una conversión cercana al 90% según la reacción:

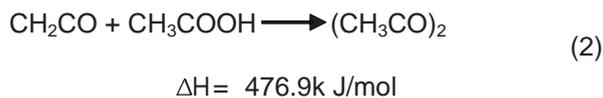


Debido a la inestabilidad de la cetena, ésta se puede descomponer en metano, monóxido y/o dióxido de carbono. La corriente de salida del reactor contiene entonces una mezcla de cetena, agua, ácido acético, nitrógeno y los gases producto de la descomposición de la cetena. El diseño de la planta contempla la purificación de esta corriente en un condensador separador con el fin de retirar el ácido acético y el agua; los gases diferentes a la cetena se eliminarán por venteo en la Fase II de la planta.

FASE II: SÍNTESIS DE DERIVADOS

Anhídrido acético

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



Para recuperar el ácido remanente entonces se alimenta la mezcla líquida a un tren de separación de columnas de destilación donde se obtendrá

en la cima una corriente de vapor compuesta predominantemente de ácido acético. El anhídrido acético se va concentrando en los fondos hasta alcanzar un 99% de pureza; de la misma manera el tren de destilación permite recuperar el 99% del anhídrido presente en la mezcla líquida que ingresa a la primera columna (Tabla 1).

Ácido sórbico.

La cetena gaseosa se mezcla en relación molar de 2:7 con crotonaldehído líquido y de 8:1 con el catalizador (usualmente sales solubles de Zn o Cd de ácidos carboxílicos superiores, por ejemplo, isobutirato de zinc). Para obtener ácido sórbico estos compuestos ingresan a temperatura ambiente y presión atmosférica en un reactor con agitación que opera a una temperatura entre 30-40°C. A la salida de este primer reactor se obtiene como producto intermedio, un poliéster, que luego de separarse del



$$\Delta H = -390.8 \text{ kJ/mol}$$

reactivo sobrante se descompone en un segundo reactor a 80°C, en presencia de ácido clorhídrico, para obtener el ácido sórbico crudo.

El ácido sórbico formado se precipita, se separa por filtración, se le adiciona soda cáustica y carbón activado para refinarlo, se neutraliza y se seca al vacío. El rendimiento de ácido sórbico es del 84,7% sobre la base del poliéster producido [6].

INTEGRACIÓN DE PROCESOS

Del estudio de mercados se concluye que la forma más conveniente para suplir el mercado objetivo es programando la producción en forma escalonada: 225 días se destinarán a obtener anhídrido acético y 75 días para el ácido sórbico. La distribución de los equipos en la planta multipropósito se planteó haciendo una inspección de los diagramas de flujo de los procesos individuales. De esta manera se elaboró el diagrama de flujo general de la planta integrada, el cual se muestra en la Figura 2, donde los equipos sombreados son los que se utilizarán en común tanto para la producción de anhídrido acético como para la producción de ácido sórbico.

Tabla 1. Características de las principales corrientes del proceso

CORRIENTE	TEMPERATURA [°C]	COMPONENTE	COMPOSICIÓN MOLAR
ALIMENTO FASE I	400	Ácido acético	0,052
		Nitrógeno	0,948
SALIDA FASE I	400	Cetena	0,047
		Nitrógeno	0,953
		Cetena	0,033
ALIMENTO FASE II ANHÍDRIDO	80	Anhídrido acético	0,004
		Ácido acético	0,282
		Nitrógeno	0,680
ANHÍDRIDO ACÉTICO	138	Anhídrido acético	0,990
		Ácido acético	0,010
		Cetena	0,001
CETENA + REACTIVO	40	Crotonaldehído	0,692
		Nitrógeno	0,307
ÁCIDO SÓRBICO A SECADO	23	Ácido sórbico	1,000

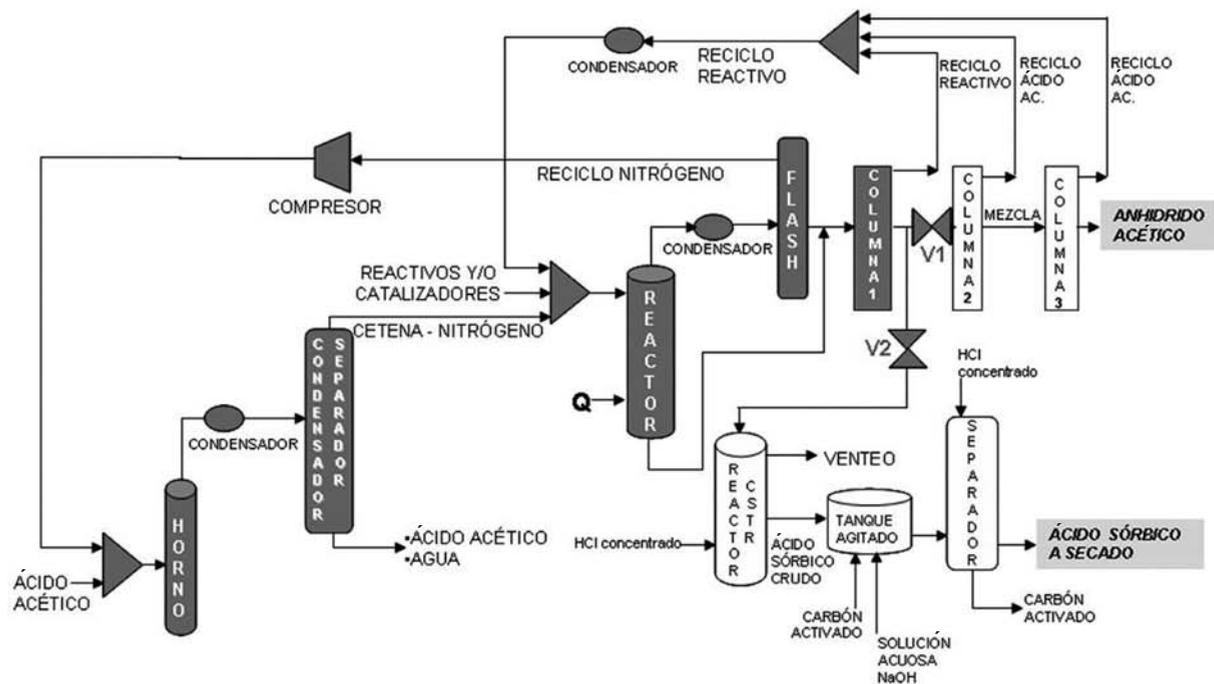


Figura 2. Diagrama de flujo de la planta para la síntesis de cetena, integrado al proceso de obtención de anhídrido acético y ácido sórbico.

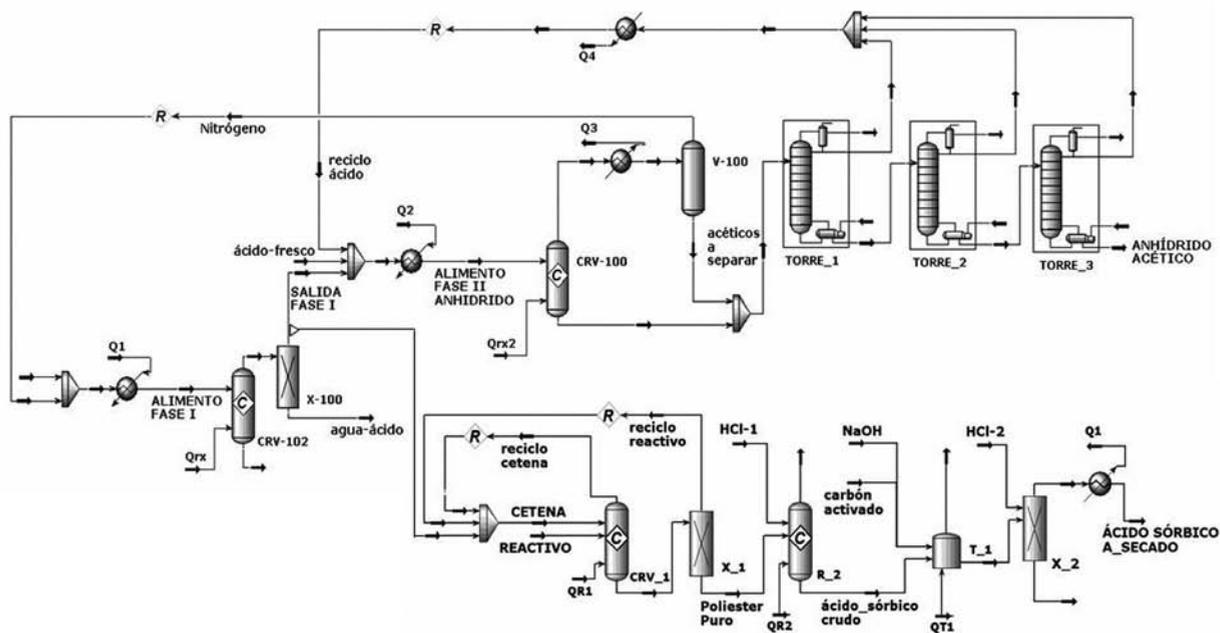


Figura 3. Diagrama obtenido en la simulación en HYSYS de la planta para la síntesis de cetena, integrado al proceso de obtención de anhídrido acético y ácido sórbico

Estos equipos son: los requeridos en la síntesis de la cetena (horno, condensador - separador), el reactor que se utilizará tanto para la síntesis de anhídrido acético como en la síntesis del poliéster (producto intermedio para la producción de ácido sórbico) según sea el caso, dado que individualmente cada proceso así lo requiere [6, 12], el flash y el compresor para el reciclo del nitrógeno, la primera columna del tren de columnas de destilación y los mezcladores e intercambiadores de calor necesarios en las diferentes partes del diseño.

Las válvulas V1 y V2 se activarán para dirigir los flujos hacia el proceso específico del derivado que se desee producir. Se realizó la simulación del diseño de la planta en estado estable en el programa Aspen Hysys versión 3.2. La purificación del anhídrido acético se lleva a cabo en un tren de columnas de destilación, en las cuales se separa el ácido acético que no reaccionó para recircularse nuevamente hacia la producción de cetena, como se observa en la Figura 3. Así mismo en la síntesis de ácido sórbico son característicos los separadores y un tanque agitado para la estabilización y limpieza del ácido sórbico crudo. La Tabla 1 indica algunas características de las corrientes de entrada y salida de cada una de las partes de la planta propuestas; todas las corrientes de la tabla están a presión atmosférica. La principal materia prima para el funcionamiento de la planta es el ácido acético, puesto que éste se requiere en la síntesis de la cetena y del anhídrido acético; en la simulación son necesarias 756,63 ton/año de ácido acético para obtener 567 ton/año de derivados, distribuidas así 540 toneladas de anhídrido acético y 27 toneladas de ácido sórbico; la cantidad de anhídrido acético producida podría suplir gran parte de las importaciones en Colombia, las cuales para el año 2007 fueron de 613,81 ton/año [1]. La producción de ácido sórbico podría aumentar hasta 183,21 ton/año (importaciones ácido sórbico año 2007) [1] en la medida que se fortalezca la industria nacional para competir con el mercado asiático.

CONCLUSIONES

El estudio del mercado colombiano mostró que el volumen de las importaciones de anhídrido acético y ácido sórbico en el sector agropecuario (797,02 ton/año para el año 2007, AGRONET) justificaría la

instalación de una planta piloto productora de estas sustancias en el país, como una iniciativa de estudio para valorar la incursión de la industria nacional en la satisfacción de esta demanda.

Fue posible realizar la integración de los procesos en el diseño básico de la planta simulando los diagramas de flujo de producción individuales del anhídrido acético y ácido sórbico determinando los equipos que se utilizarían en común durante cada operación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro de Investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía. De la misma forma a COLCIENCIAS por el apoyo financiero al proyecto "Modelamiento y bases tecnológicas para el escalado de la síntesis de cetenas sobre monolitos de sílica funcionalizados", base académica para el desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] AGRONET (2008) [www.agronet.gov.co]
- [2] Barteau, M.A., Huff, M.C., Pogodda, U. & Martínez, R., (2001) Functionalized monolith catalyst and process for production of ketenes. U.S. Patent 6,232,504-B1.
- [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] DIARIO OFICIAL DE LA UNIÓN EUROPEA. (2005) N° L182. Referencia 2005/493/CE. Julio 13 de 2005. [http://eur-lex.europa.eu/es/index.htm]
- [5] GLOBAL ACETATE MANUFACTURERS ASSOCIATION, (2007) Global Map [www.acetateworld.com]
- [6] KAMEI, N. et. al. (2003) Processes for producing polyesters and producing sorbic acid. U.S. Patent 6,590,122-B1
- [7] MARTÍNEZ, R. (2001). Catalytic synthesis of ketenes on silica monoliths at short contact. Tesis de doctorado. Universidad de Delaware.

- [8] MARTÍNEZ, R., BARTEAU, M.A., HUFF, M.C. & POGODDA, U. (2000) Synthesis of ketenes from carboxylic acids on functionalized silica monoliths at short contact times. Applied Catalysis A: General, Volumen 200, Números 1-2, 28 de Agosto de 2000, p. 79-88
- [9] METTLER-TOLEDO (2007) Química Especializada News 3 [www.mt.com]
- [10] NEW JERSEY DEPARTMENT OF HEALTH AND SENIOR SERVICES (2007) Hoja informativa sobre sustancias peligrosas: Dicetena. [http://www.state.nj.us/health/ohs/index.shtml]
- [11] NINGBO WANGLONG GROUP (2007) [www.wanglong.com]
- [12] PAINTER, E. et. al. (1964) Process for the production of ketene and anhydride acetic. U.S. Patent 3,136,811.
- [13] QUÍMICA HONGYE S.A. (2007) [www.hongyechem.com]
- [14] SINOWODA (2007) [www.nusyea.com]