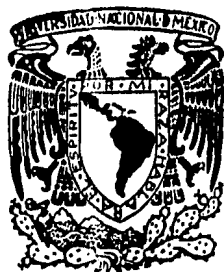


41  
29'



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**ESTUDIO TECNICO Y DE INNOVACIONES TECNOLOGICAS  
DEL ACETATO DE VINILO**

**Trabajo Monográfico**

EXAMEN DE TITULO  
FACULTAD DE QUIMICA

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

**MARIA DE LOURDES GONZALEZ DIAZ**

**1985**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# C O N T E N I D O

		Pag.
CAPITULO 1	1.0 INTRODUCCION	1
CAPITULO 2	2.0 PROCESOS EXISTENTES	3
	2.1 Proceso Vía Acetileno-Acido Acético	3
	2.2 Proceso Vía Anhídrido Acético-Acetaldehído	6
	2.3 Proceso Vía Etileno-Oxígeno	9
CAPITULO 3	3.0 FACTORES LIMITANTES	31
	3.1 Clasificación de los Factores Limitantes	31
	3.2 Factores Limitantes referentes a las Materias Primas	32
	3.3 Factores Limitantes referentes a la Reacción	33
	3.4 Factores Limitantes referentes al Proceso	34
CAPITULO 4	4.0 INNOVACIONES TECNOLOGICAS	36
	4.1 Clasificación de las Innovaciones Tecnológicas	36
	4.2 Innovaciones Tecnológicas referentes a las Materias Primas	37

	Pag.
4.3 Innovaciones Tecnológicas referentes a la Reacción	40
4.4 Innovaciones Tecnológicas referentes al Proceso	44
CAPITULO 5	
5.0 INVERSTONES, PRECIO DE PRODUCCION Y CAPACIDADES EN E.E.U.U.	57
5.1 Inversiones	57
5.2 Precio de Producción y Capacidades	60
CAPITULO 6	
6.0 CONCLUSTONES	66
CAPITULO 7	
7.0 BIBLIOGRAFIA	69
CAPITULO 8	
8.0 APENDICE	

# CAPITULO 1

## 1.0 INTRODUCCION

## 1.0 INTRODUCCION

En la selección de un proceso de manufactura se debe contar con información amplia y consistente, de tal forma que se presenten las diferentes alternativas, para que así la decisión sea la más idónea de acuerdo con las condiciones particulares de nuestra situación, en la que gran parte de la tecnología aplicada, se selecciona de la proveniente del extranjero, principalmente de los E.E.U.U.

Las pretensiones del presente trabajo, son las de sumarse a la bibliografía existente en español, referente al A.V.M.

A través de los datos existentes en la literatura acerca de los procesos, su evolución, costos de las materias primas, costos de producción, inversión requerida, producción anual, incremento en la producción, etc., se desea cumplir con los objetivos siguientes:

- Establecer los procesos existentes.
- Analizar cada uno de éstos procesos y determinar los factores limitantes y sus innovaciones tecnológicas.
- Establecer cuál es la situación actual, desde el punto de --

*vista tecnológico para dichos procesos y cuál es su posible futuro.*

- *Estudiar el crecimiento de la inversión fija, incremento de la capacidad y de la producción, así como la disminución del precio del producto y el costo de producción durante el período - de 1950 a la fecha.*

## CAPITULO 2

### 2.0 PROCESOS EXISTENTES

2.1 *Proceso Vía Acetileno-Acido Acético*

2.2 *Proceso Vía Anhídrido Acético-Acetaldehído*

2.3 *Proceso Vía Etileno-Oxígeno*



## 2.0 PROCESOS EXISTENTES

Los procesos existentes para la manufactura del A.V.M., se han clasificado en función de las materias primas que le son alimentadas, de esta manera tenemos los siguientes:

- Proceso Vía Acetileno-Acido Acético
- Proceso Vía Anhídrido Acético-Acetaldehído
- Proceso Vía Etileno-Oxígeno

Cada una de las patentes básicas para estos procesos han sido modificados a criterio de las firmas que han realizado investigaciones al respecto, siempre bajo el objetivo de lograr mayor eficiencia y eficacia.

### 2.1 Proceso Vía Acetileno-Acido Acético

Este proceso fue desarrollado en Alemania después de la Primera Guerra Mundial, operado por Hoechst. Durante la Segunda Guerra Mundial se operó y probó el primer proceso comercial en fase-vapor, también en Alemania por Hoechst. En los Estados Unidos con la Celanese Corp., quien inició la producción comercial del A.V.M., en el año de 1953. Bajo la patente de la Hoechst. La Air Reduction Corp., instala en Calvert Cityt Ky., en el año 1956, una planta en la que con lige-

ras modificaciones al proceso original, se inicia en la manufactura del A.V.M. Por su parte, La Borden Chemicals Co. y la Blaw Knox, desarrollaron conjuntamente innovaciones al proceso básico (en el año de 1962), para el que se deseaba incrementar la conversión por paso; elevándose la producción y la pureza. Lo que se logró en la planta de la Borden en Geismar La.

La reacción es catalítica, utiliza sales de cadmio, zinc o mercurio; depositadas en carbón activado.

### 2.1.1 Descripción del Proceso

Se alimenta ácido acético glacial (99.5% de pureza) y acetileno (99.5% de pureza), obteniéndose A.V.M., con una pureza de 99.5%.

El etileno utilizado, generalmente, ha sido generado a partir de carburo de calcio. Esto trae como consecuencia que ciertos materiales presentes en el actuen como catalizadores - venenosos, por lo que tendrá que ser lavado (con ácido sulfocrómico, por ejemplo), y secado. - Eliminiéndose así, las fosfinas y los compuestos sulfurados.

Inicialmente el ácido acético es mezclado con el ácido proveniente de la corriente del recirculado, en la carga del vaporizador. El exceso de acetileno en la entrada pasa a través de una regadera difundiendo sobre el ácido acético. Las condiciones típicas para el -

vaporizador son de 4-5 psig y de 160-180 °F. La carga es precalentada y pasada a los reactores, éstos están constituidos de tubos de acero inoxidable de 2 pulgadas de diámetro y 20 pies de -- largo, empacadas con carbón activado granulado con un 10-20 % en peso de acetato de zinc. El catalizador gradualmente se deteriora por lo que requiere ser remplazado en pocos meses por material fresco. Los reactores operan a 350 °F, pero como el catalizador envejece, la temperatura de operación es incrementada poco a poco hasta alcanzar los 400 °F. El calor exotérmico es removido al medio ambiente (por un lado de la coraza del reactor).

Los gases efluentes del reactor son enfriados en dos etapas, la primera por intercambio con los gases del reactor y la segunda por intercambio con agua o algunos otros enfriantes. El acetato de vinilo crudo y el ácido acético que no han reaccionado con los condensados forman en esta etapa los condensables, inicialmente el acetileno pasa por la cabeza y se recircula.

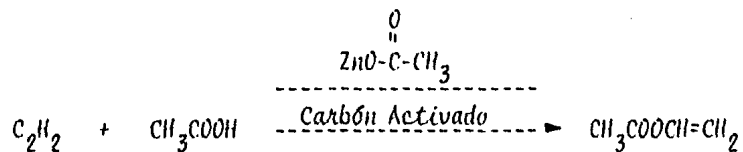
Se requiere de una serie de destilaciones atmosféricas, por pasos, para poder aislar al acetato de vinilo. En la primera columna de los finales ligeros (tales como el acetileno residual, el acetaldehído y la acetona), son removidos. Los fondos de esta columna pasan a la segunda columna, donde el acetato de vinilo es separado del ácido acético, éste pasa todavía por un lim-piador para la remoción de los productos ligeros de la reacción.

La producción global es de 92-98 % basada en el etileno, y de 95-99 % basada en ácido

acético. Al final el acetato de vinilo tiene una pureza de 99.5 % o más alta, el producto es estabilizado con 20 p.p.m. de hidroquinona. Proceso diagramado en la Figura 1.

### 2.1.2 Descripción de la Reacción

La reacción entre el ácido acético y el acetileno se puede representar con la siguiente ecuación:



Estudios realizados han demostrado que la velocidad de reacción, es una función -- lineal de la presión parcial del acetileno e independiente de la presión parcial del ácido acético y del acetato de vinilo. El papel que desempeña el catalizador ha sido objeto de considerables estudios. Encontrándose que el acetato de zinc solamente tiende a absorber acetileno. Aparentemente el acetato se combina con el carbón y actúa como catalizador. Se ha encontrado que la actividad del catalizador en la síntesis es proporcional a la superficie de contacto.

## 2.2 Proceso Vía Anhídrido Acético-Acetaldehído

Desde la Segunda Guerra Mundial, se vinieron utilizando dos procesos en la manufactura del A.V.M. El basado en Acetileno-Acido Acético y el Vía Anhídrido Acético-Acetaldehído. Este último fue operado por Celanese desde el año de 1953, en Pampa Tex.

La reacción entre el acetaldehído y el anhídrido acético se da en fase-líquida a temperatura, elevada en presencia de un catalizador.

### 2.2.1 Descripción del Proceso

Se alimenta anhídrido acético y acetaldehído, obteniéndose A.V.M., con una pureza del 99.9%.

Se cargan las materias primas al reactor, los productos de la reacción son removidos rápidamente como cabezas. Una carga líquida es extraída continuamente de la base del reactor.

Las cabezas del reactor son alimentadas al reactor-torre, donde el acetato de vinilo y el ácido acético son removidos como cabezas. Los residuos del reactor-torre son --

Las cabezas del reactor-torre son transferidas a la torre de los finales ligeros donde el acetaldehído y otros materiales de bajo punto de ebullición son removidos como cabezas para recircularlos al reactor. Los residuos de la torre de los finales ligeros son alimentados a la torre de separación del ácido.

La carga líquida del fondo del reactor es transferida a un sistema de remoción -- instantánea de los sólidos, operando a presiones reducidas, donde el acetaldehído y el ácido acético se recuperan como cabezas y son regresadas al reactor-acetato de vinilo.

Los residuos de la torre de los finales ligeros son alimentados a la torre de separación del ácido, donde el acetato de vinilo y los finales ligeros son removidos como cabezas. Las cuales son transferidas a la columna del acetato de vinilo.

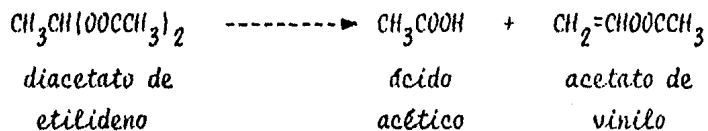
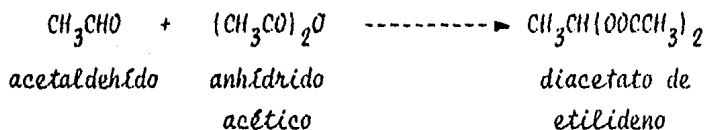
En la torre de separación del ácido, el ácido acético es removido como carga por un lado. El residuo de la carga del recirculado, es recirculado al reactor-torre de los finales ligeros.

En la torre de terminado, del acetato de vinilo, éste es removido como carga por un lado. La cabeza contiene acetato de vinilo, solo con algunos finales ligeros y ésta carga es regresada a la torre de los finales ligeros. el residuo de la torre es recirculado a la torre es recirculado a la torre de separación del ácido.

El inhibidor es añadido al acetato de vinilo y el producto inhibido es enviado al almacén. El proceso es diagramado en la Figura 2.

### 2.2.2 Descripción de la Reacción

El acetaldehído y el anhídrido acético reaccionan en fase líquida a una elevada temperatura, en presencia de un catalizador para formar diacetato de etilideno, este reacción posteriormente rompiéndose en una molécula de ácido acético y produciéndose el acetato de vinilo. Las reacciones básicas pueden representarse con las siguientes ecuaciones:



## 2.3 Proceso Vía Etileno-Oxígeno

Los trabajos que dieron origen al desarrollo de los procesos para la manufactura del acetato de vinilo vía etileno fueron desarrollados en 1960 por Moiseiev's, en un trabajo --teórico. Desde entonces las investigaciones han tomado dos rumbos, que son:

- El Proceso Vía Etileno-Oxígeno en fase-líquida con sistema Redox.
- El Proceso Vía Etileno-Oxígeno en fase-gas con catálisis heterogénea en metálico, con metales nobles.

Actualmente las plantas que funcionan en los E.E.U.U., bajo esta modalidad, lo hacen básicamente con cuatro patentes. En el caso de la fase-líquida se trabaja con la patente de ICI y de la Hoechst y para la fase-vapor con la de la USI y la Bayer.

### 2.3.1 Proceso Vía Etileno-Oxígeno en fase-líquida

La Corporación Celanese, obtuvo licencia de la ICI para trabajar con su patente, instalando una planta en Bay City, Tex.



Se alimenta etileno, oxígeno y ácido acético, llevándose la reacción en fase líquida utilizando como catalizador un sistema redox. Aún, cuando el proceso en sus inicios presento graves problemas de corrosión, para el equipo. Debido a la generación de ácido clorhídrico gas en el sistema de catálisis. El proceso comparado con el proceso acetileno, resulta más económico y el producto obtenido se encuentra en igualdad de condiciones con respecto al obtenido mediante otros procesos.

#### 2.3.1.1 Proceso Vía Etileno-Oxígeno en fase-líquida, bajo la patente de la ICI.

Este proceso es muy similar al que presenta la casa Hoechst (el que se describirá en el apartado siguiente). La casa ICI, inicialmente puso en marcha este proceso a escala comercial en una de sus plantas en Wilton, Inglaterra, en el año de 1969. La planta nunca ha podido trabajar al máximo de su capacidad, debido a los problemas de corrosión. Problemas que han sido objeto de profundos estudios, en busca de los materiales adecuados para la fabricación del equipo. La planta de la Celanese que trabaja en Bay City, Tex., bajo esta patente, ha tenido los mismos problemas de corrosión, por lo que ha tenido que someter a su equipo a una extensa reedificación con titanio.

Las patentes para la producción de acetato de vinilo a partir de etileno, generalmente implican burbujeo de una mezcla etilen-oxígeno dentro de la solución de cloruro de paladio, en acetato, y el sistema redox en ácido acético. Algunas patentes también describen métodos para eliminar agua de la reacción, con el fin de reducir las cantidades del producto secundario, acetaldehído.

La ICI cuenta con cinco patentes belgas. Típicamente, etileno y oxígeno son alimentados al ácido acético que contiene el cloruro paladoso, cloruro de litio, acetato de litio y cloruro cuproso. Los productos, acetato de vinilo, acetaldehído y diacetato de etilideno, varían de acuerdo a las condiciones de la reacción. En una de las patentes de ICI, la eliminación de agua de la reacción por destilación o absorción, reduce la cantidad obtenida de acetaldehído como producto secundario.

### 2.3.1.1.1 Descripción del Proceso

Etileno y oxígeno son alimentados al reactor, que contiene un sistema catalítico consistente de una solución de cloruro de cobre y paladio, así como los correspondientes acetatos. El proceso de reacción se realiza en una columna tipo burbuja a una presión de 450-600 psi y 230-226 °F. El etileno fresco es recirculado y el oxígeno deja el reactor. Los productos de reacción son el acetato de vinilo, el acetaldehído, el agua y el ácido acético que no han reaccionado, son enfriados. Permitiendo la separación de los condensables en una trampa. El gas etileno-oxígeno, es regresado al reactor y después sometido a un lavado carbonatado con el  $\text{CO}_2$  de la carga, una pequeña cantidad de carga es movilizadada para remover los inertes.

El condensado va de la trampa a la columna, donde el ácido acético de los fondos es -- regresado al reactor. Las cabezas de la primera columna son separadas en la segunda columna en acetaldehído y finales ligeros (descargados como cabezas) y fondos, consistentes de acetato de vinilo, agua y productos secundarios de alto punto de ebullición. El acetaldehído puro es recuperado en un segundo paso, el proceso de absorción y destilación. Entonces el ácido acético oxidado es usado como alimentación .

La conversión de ácido acético por paso es aproximadamente de 30%, sin embargo , la --

conversión del etileno es solamente del 2 al 3 %. La exactitud del consumo es función de la temperatura, el volumen del gas recirculado y la eficiencia del catalizador. La conversión del etileno por paso está limitado por la concentración del oxígeno.

Se requiere elevar la presión de la reacción para la relación producción espacio tiempo, y tomar en cuenta las restricciones convenientes con respecto a la concentración permisible de oxígeno, como límite de ignición de la mezcla etileno-oxígeno, que cambia aprecia- blemente a bajas concentraciones con elevación de temperatura.

Es importante notar que la proporción deseada de acetato de vinilo, con respecto a la producción de acetaldehído, es controlada por el cambio del contenido de agua en la solu- ción del catalizador. La cual es regulada por el contenido de ácido acético recirculado.

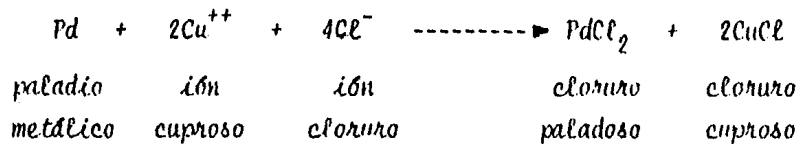
La proporción puede ser variada de 0.3- 2.5. En un 0.71, la proporción del acetato de vinilo a acetaldehído, el proceso es autosuficiente en ácido acético y debe serlo también, en términos de consumo de energía e inversión. La conversión está basada en un 90% de etileno y un 95 % en el ácido acético. El proceso es diagramado en la Figura No. 1.

### 2.3.1.1.2 Descripción de la Reacción

En este proceso el etileno reacciona con el cloruro de paladio para formar un complejo, el cual se descompone en agua formando acetaldehído y paladio metálico. La reacción que da representada por la siguiente ecuación:

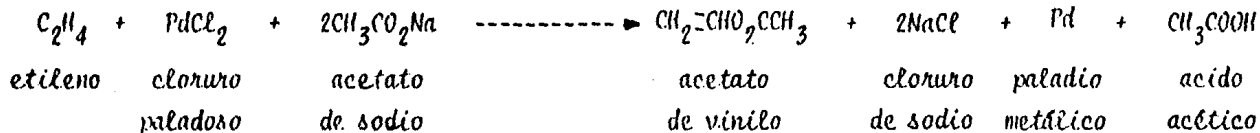


El proceso se hace continuo por reoxidación de paladio metálico a ión paladoso. El paladio es oxidado muy lentamente por el oxígeno a ión paladoso. De acuerdo con la velocidad de reacción se irá añadiendo el sistema redox, al medio reaccionante. El sistema redox preferido para esta reacción es el cúprico-cuproso, acoplado. El cloruro cuproso es oxidado rápidamente y regresado a cloruro cúprico, por el oxígeno del aire. Estas reacciones están representadas -- por las siguientes ecuaciones:

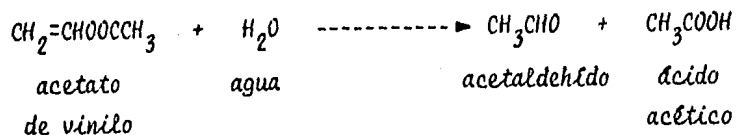


Esta misma reacción conducida en ácido acético se espera que de una mayor velocidad en la producción del acetato de vinilo, más rápidamente que el acetaldehído. Se encontró que las burbujas de etileno entran en la solución formada por el paladio, cloruro u ácido acético, pero la reacción no procede.

Los elementos esenciales en el proceso etileno, involucran la reacción entre este y el cloruro de paladio formado un complejo, el cual es atacado por el ión acetato para originar el acetato de vinilo y paladio metálico. La reacción está representada por la siguiente ecuación:

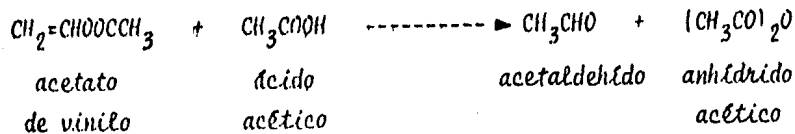


En la fabricación del acetato de vinilo se forman dos productos secundarios, diacetato de etilideno y acetaldehído. El diacetato de etilideno procede de la reacción del acetato de vinilo con el ácido acético. El acetaldehído puede provenir de varias partes de la reacción, el intermediario - es un complejo de cloruro de etilen-paladio que puede reaccionar con el agua proveniente del acetaldehído o del acetato de vinilo. La reacción es así:



El agua se presenta en el medio de reacción, ya que una molécula de agua resulta de la oxidación de dos moles de cloruro cuproso en medio ácido.

El acetaldehído se forma bajo condiciones anhidras, para la reacción del acetato de vinilo con ácido acético en presencia de cloruro de paladio y acetato de sodio. La reacción se representa por la siguiente ecuación:



### 2.3.1.2 Proceso Vía Etileno-Oxígeno en fase-líquida, bajo la patente de Hoechst.

Etileno y oxígeno son alimentados a un sistema catalítico consistente de una solución de acetato de cobre y álcali, el cloruro correspondiente y pequeñas cantidades de cloruro de paladio en ácido acético.

Al ser éste proceso muy similar al proceso ICT, también se ve aquejado por graves problemas corrosión, que al parecer la Hoechst, ha podido de resolver con éxito.

#### 2.3.1.2.1 Descripción del Proceso

Etileno y oxígeno son mezclados en un reactor catalítico. conjuntamente con el ácido acético, el gas mezclado deja el reactor conteniendo acetato de vinilo, acetaldehído, agua, ácido acético y etileno, además del oxígeno que no ha reaccionado. Después de la separación de los condensables la mezcla etileno/oxígeno es recirculada al reactor adicionándole etileno fresco el oxígeno fresco es alimentado directamente al reactor. Una parte del gas circulante es alimentado a través del purificador de gases carbonatados para remover el bióxido de carbono. Una pequeña cantidad de carga se deja salir para guardar el balance de los



inertes.

El ácido acético es separado del condensado y llevado al fondo de la primera columna, y se recircula. El acetaldehído y los finales ligeros son las cabezas de la segunda columna.

En la columna de terminado del acetaldehído, es removido y purificado, después es desgasado por medio de una destilación extractiva.

El acetaldehído es oxidado en el reactor del ácido acético. El ácido acético es re-  
alimentado al reactor del acetato de vinilo y después removido de las sales catalizadoras sin  
posterior purificación.

La mezcla del acetato de vinilo y el agua de la segunda columna se alimenta a la se-  
paración del agua donde es removida por destilación azeotrópica y decantación. El acetato de vi-  
nilo se obtiene de la cabeza de la columna de terminado, de éste.

Operación por tonelada de acetato de vinilo:

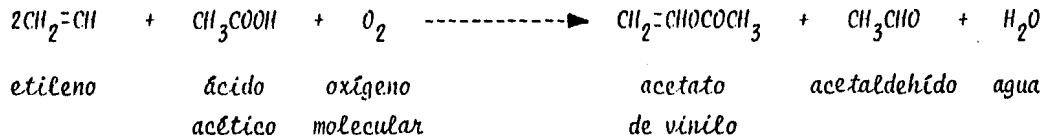
Materias Primas:

Etileno (100 % base) ----- 1680 lbs.

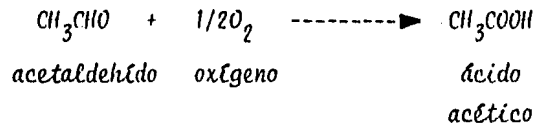
Oxígeno (100 % base) ----- 18400 ft<sup>3</sup>.

Catalizadores y químicos----- \$3.40

2.3.1.2.2 Descripción de la Reacción.- la reacción se puede representar por las ecuaciones siguientes:



El acetaldehído en los pasos posteriores del proceso es oxidado a ácido acético. La reacción es la siguiente:



Una novedad importante del proceso es que la proporción molecular del acetato de vinilo puede ser variada de 0.3 a 2.5, de esta manera es posible también producir ácido acético adicional o usarlo para otras fuentes de producción de acetato de vinilo.

### 2.3.2 Proceso Etileno-Oxígeno en fase-gas

El proceso en fase-gas se presenta como un proceso simple en sí mismo. El etileno, el oxígeno y el ácido acético reaccionan en estado gaseoso fijados en una cama catalítica. Resultando acetato de vinilo, agua y bióxido de carbono. La cama catalítica opera a una presión 15 a 100 psig y a 350 °F. El calor exotérmico es removido por enfriamiento con agua. El proceso presenta varios atractivos más, que lo colocan en una situación ventajosa comparado con los otros procesos existentes, como son: mínimos problemas de corrosión, mayor duración del catalizador, alta capacidad de recuperación del ácido acético (más del 95 %), menores costos de producción, bajos requerimientos de mano de obra y menores costos de mantenimiento.

Las dos patentes disponibles, en los E.E.U.U., para la fabricación del acetato de vinilo a través de la fase-gas, son la de U.S. Industrial Chemicals y la de la Bayer-Hoechst. Los procesos son evidentemente similares, siendo la planta de la U.S. Industrial Chemicals Co., una división de la National Distillers y Chemical Corp., la primer planta comercial que en el año de 1970, produjo A.V.M., a través de un proceso en fase-gas. Por su parte Celanese se inició en éste tipo de procesos, con una licencia, para usar la patente de la Bayer-Hoechst, ins--

talando una planta cerca de Houston Tex. Otros productores se han ido incorporando, sumando a la fecha un total de cuatro.

### 2.3.2.1 Proceso Vía Etileno-Oxígeno en fase-gas, bajo la patente de la UST.

Este proceso se constituye de dos partes la de síntesis-alimentación y la de terminado. Se utiliza una cama-fija, un reactor de tubos múltiples que han sido diseñados para una capacidad dada, sin remplazo de metal noble catalítico. Esto constituye la parte básica del proceso.

La producción se basa en el etileno, dando un total de: 91 % de acetato de vinilo, 8 % de bióxido de carbono y 1 % de otras impurezas.

La planta está produciendo un 10 % sobre la capacidad nominal, ya que el tiempo de vida del catalizador, que originalmente se predijo de 12 meses, resulta estar muy por arriba ya que alcanza aproximadamente los 3 años. La corrosión ha sido prácticamente eliminada del sistema bióxido de carbono-ácido acético. El ácido acético recuperado de las efluencias del reactor es más del 99.5 porcentual.

Por lo que se refiere a los costos de producción, éstos han sido menores que los estimados. Los bajos requerimientos de mano de obra han ayudado a disminuir costos, ya que durante cada turno solamente se requiere de un supervisor y tres operadores.

Los costos de mantenimiento han sido bajados en un 50 % con respecto a los estimados originalmente. Esto es debido a la larga vida del catalizador que carece de polímero impuro y al control de la corrosión en el sistema bióxido de carbono-ácido acético.

La larga vida del catalizador se atribuye a las nobles condiciones de operación del reactor (menos de 100 psi y abajo de 350 °F), las más cuidadosas especificaciones del almacenaje de la alimentación y los inhibidores, a eliminado del sistema la posibilidad de que existan envenenadores del catalizador. Las especificaciones son el resultado del extenso trabajo realizado en el laboratorio.

También una parte de la sección de síntesis se lleva a servicio periódicamente y renovado el catalizador por remoción de polímeros.

La producción ha podido ser incrementada en un 25 %.

#### 2.3.2.1.1 Descripción del Proceso

Síntesis.- la mezcla alimentada consiste de etileno y ácido acético mezclados en la torre ácida, el oxígeno es alimentado directamente al reactor. El calor de la entrada es controlado en la torre ácida, siendo el adecuado para la proporción de ácido acético a etileno en la mezcla alimentada. El oxígeno se introduce a través de un mezclado especial, planeado pa

ra *m*inimizar el peligro de sobrepasar los *m*argenes de seguridad en la concentraci3n etileno-oxigeno del vapor que entra al reactor, la mezcla alimentada pasa sobre el metal noble catalitico soportado en un acarreador especial.

El calor de la reacci3n se remueve con agua que circula a trav3s de la coraza del reactor en un sistema cerrado. El agua intercambiada contra el agua alimentada hirviente, recupera la *e*nergfa.

La reacci3n m3s significativa es la oxidaci3n del etileno a di3xido de carbono.

Las efluencias de reactor son enfriadas y pasan a trav3s de un absorvedor donde el 3cido ac3tico recirculante absorbe el acetato de vinilo, agua y acido ac3tico que no han reaccionado, asf como peque1as cantidades de impurezas. Las cabezas del absorvedor son posteriormente depuradas con una peque1a cantidad de agua, lo que ayuda a la conservaci3n del 3cido ac3tico y previniendo la corrosi3n del gas recirculado del compresor.

Los fondos purificados combinados con los fondos del absorvedor constituyen el crudo *a*limentado y el producto recuperado de la secci3n.

Las cabezas depuradas contienen etileno que no ha reaccionado, oxigeno u di3xido de *e* carbono que es comprimido y enviado a la secci3n de remoci3n, del bi3xido de carbono. Este compresor provee los requerimientos necesarios para alcanzar la presi3n de rocio en el ciclo total de la

síntesis.

El bióxido de carbono es absorbido de la carga recirculante de etileno, que viene en una solución de bicarbonato de potasio. Posteriormente son removidos a un regenerador, el bióxido de carbono es simplemente dejado escapar a la atmósfera.

El etileno es añadido a la carga recirculante por medio del absorbedor después de que el bióxido de carbono fue removido.

Recuperación.- el crudo alimentado es recuperado en la sección que contiene ácido acético, agua, acetato de vinilo e impurezas volátiles de polímeros del acetato de vinilo, no condensables tales como etileno y bióxido de carbono.

La destilación primaria ocurre en un sistema de tres torres con un condensador y un decantador común. Las cuatro cargas son tomadas y tratadas de la siguiente manera: los no condensables, son comprimidos y regresados a la sección de síntesis; el ácido acético, es recirculado a la corriente de entrada del mismo; el agua es depurada, y enviada a un tratamineto facilitador; el acetato de vinilo es secado.

Las dos torres de finales terminan y purifican el producto por remoción de los finales ligeros y pesados. Los finales ligeros, tales como el acetato de etilo y polímeros son quemados en una incinerador especial.

Con el fin de evitar problemas se ha tenido especial cuidado, en el manejo de la velocidad de corrosión, así como la cantidad y composición de la carga depurada, aún cuando no pueden ser predecidas con exactitud. Consecuentemente, fue instalado un sistema de detección de la corrosión para atacar los problemas con la debida anticipación. El programa de detección emplea veinte pruebas que incluyen la medida del espesor de los cilindros, torres y válvulas, y los más amplios exámenes para localizar estos problemas. El sistema ácido acético, carbonato y bióxido de carbono, fueron identificados como sistemas problema e inmediatamente resueltos con el uso de inhibidores - adecuados compatibles a los catalizadores, de ésta forma la corrosión quedo virtualmente eliminada en toda la planta. Para el caso del sistema ácido acético, aún cuando toda la planta es más susceptible a éste, ha disminuido apreciablemente. El proceso se diagrama en la Figura 4.

*Materiales de Construcción.*- el proceso resulta particularmente económico, en lo que se refiere a la construcción y mantenimiento. Las condiciones de operación son cuidadosamente seleccionadas evitando el uso de aleaciones exóticas. La unidad básicamente está construída de acero inoxidable, el tanque de almacenaje se construyó de carbón y acero, la alimentación de ácido acético es abastecido en tanques de aluminio.



Calidad del Producto.- un análisis típico del acetato de vinilo producido por este proceso arroja los siguientes resultados:

Acetato de vinilo ensayado -----	99.9 % en peso mln.
Gravedad específica, 20/20 -----	0.9338
Agua * -----	50-3000 p.m.m.
Rango de destilación -----	72.4-72.8 °C
Acidez (ácido acético) -----	25-50 p.p.m.
Acetaldehído -----	25-75 p.p.m.
No volátiles -----	8 p.p.m.
Hierro -----	0.1 p.p.m.
Acetato de metilo -----	10 p.p.m.
Acetato de etilo -----	25 p.p.m.
U.V. % T a 265 mμ. -----	65.1
U.V. % T a 282 mμ. -----	94.7
Color -----	5 APPHA
Actividad -----	105 minutos

\* Es necesario especificar un rango, ya que el acetato de vinilo monómero se degrada en el embarque, almacenamiento y manejo.

### 2.3.2.2 Proceso Vía Etileno-Oxígeno en fase-gas, bajo la patente de la Bayer-Hoechst AG

Este proceso se ha venido desarrollando desde el año de 1968, en la actualidad se presenta como un proceso económico y eficiente, con una alta selectividad (92% sobre el tiempo total de --servicio), por parte del catalizador, así como varios tipos de éste disponibles dependiendo del tamaño y localización de la planta. También se cuenta con un sistema de protección del ambiente.

Se trata de un proceso continuo en fase gaseosa para la manufactura de acetato de vinilo, que se inicia con etileno, ácido acético y oxígeno, que se hacen reaccionar en un reactor multitubo.

#### 2.3.2.2.1 Descripción del Proceso

La mezcla reacciona contenida en el reactor, es rodeada por agua hirviente. El catalizador fijo consiste de tres componentes: acarreador, metal noble y moderador. El acarreador es esférico con un diámetro de 4-5 mm. y debe ser absolutamente inerte al ácido acético. El metal noble es aplicado al acarreador en una distribución muy fina. El moderador, el cual limita la combustión del etileno a dióxido de carbono, lentamente emigra fuera del acarreador, por lo que debe ser reingresado por inyección a la carga alimentada.

La reacción es exotérmica y el calor es usado para generar vapor en otra parte de la planta. La temperatura se mantiene entre 175-200 °C y la presión entre 5-10 kg/m<sup>2</sup>. La conversión por paso para el etileno es de un 10%, 20% para el ácido acético y de 60% para el oxígeno. Los productos de reacción son enfriados y condensados. La separación inicial de la fase líquido/gas se lleva bajo una presión máxima, ya que la segunda fase lleva a cabo bajo una presión reducida (donde los gases son disueltos instantáneamente). Los productos gaseosos son separados comprimidos y recirculados algo de acetato de vinilo queda como remanente, el cual es filtrado, y el bióxido de carbono es removido. Una pequeña purga a la carga del gas recirculado remueve el material inerte, introduciendo con el gas los productos remanentes. Los productos líquidos provenientes de los fondos de los separadores y los depuradores son destilados obteniendo al acetato de vinilo, el ácido acético y las impurezas.

La capacidad total alcanzada en las instalaciones comerciales por este proceso, es de más de 1,500,000 toneladas métricas/año, las capacidades individuales andan en un rango entre 15,000 y 160,000 toneladas métricas/año. Bayer ha dado licencia para utilizar su patente, en los E.E.U.U. a las siguientes compañías: Celanese, U.S.; Du Pont Plastics, U.S.; Carbide Corp., U.S.

*Ventajas:*

*Agua enfriada (25 °C) ----- 142000 Gals.*

*Vapor (191 psig) ----- 5810 lbs. .*

*Vapor (44.2 psig) ----- 5250 lbs.*

*Corriente eléctrica ----- 286 kwh.*

*Equipo: revestimiento de titanio, impregnado con resina, grafito y cerámica. En las piezas clave.*

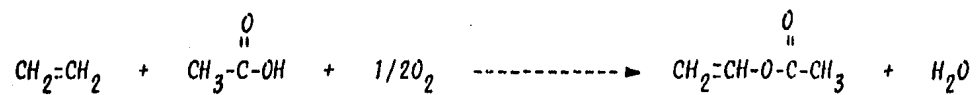
*Personal requerido: 1 supervisor, 1 encargado de 4 a 5 operadores de equipo.*

*El diagrama del proceso se presenta en la Figura 5.*

*2.3.2.2.2 Descripción de la Reacción*

*La reacción se da entre el etileno, el oxígeno y el ácido acético, que han sido alimentados al reactor y puestos en contacto con el sistema catalítico dando como productos, acetato de vinilo, acetaldehído y agua. La reacción queda representada por la siguiente ecuación:*

La reacción procede como sigue:



### 3.0 FACTORES LIMITANTES

Un factor limitante es toda aquella característica de un proceso que acota sus alcances hacia una mayor eficiencia y eficacia. Estas particularidades son inherentes a ca da proceso y se harán manifiestas a través del análisis, de éstos.

En la búsqueda de la superación de éstos inconvenientes se da origen a las innovaciones tecnológicas, si éstas son sencillas, solamente modificarán al proceso, pero si se requiere de una modificación mayor, posiblemente se tendrá que pensar en un nuevo proce so.

#### 3.1 Clasificación de los Factores Limitantes

Se pueden clasificar a los factores limitantes en función de la parte del proceso en el que se dan, así se tiene lo siguiente:

- Factores Limitantes referentes a las Materias Primas
- Factores Limitantes referentes a la Reacción

## CAPITULO 3

### 3.0 FACTORES LIMITANTES

3.1 *Clasificación de los Factores Limitantes*

3.2 *Factores Limitantes referentes a las Materias Primas*

3.3 *Factores Limitantes referentes a la Reacción*

3.4 *Factores Limitantes referentes al Proceso*

### *- Factores Limitantes referentes al Proceso.*

*Cada una de éstas clases agrupa a una serie de características, que no necesariamente se presentan en cada uno de los procesos, pues al ser las alimentaciones diferentes - es lógico, esperar que no sean del todo iguales.*

### *3.2 Factores Limitantes referentes a las Materias Primas*

*Como en muchos de los productos petroquímicos, los costos de las materias primas - son la parte más significativa (68-75%), del costo total asignado a la producción del A.V.M. La disponibilidad a precios accesibles de éstos materiales, ha sido parte fundamental del - desarrollo de los proceso que nos ocupan.*

*Inicialmente al poder contar con el desarrollo de un proceso independiente para la obtención del acetileno y posteriormente con la entrada del etileno a la industria química, como una materia prima económica, han permitido el desarrollo y perfeccionamiento de las - variaciones a los procesos para la manufactura del A.V.M. En lo que se refiere al ácido acé-*



tico, considerando que cerca del 70% de la molécula del A.V.M., se constituye de este y tomando en cuenta que es la única materia prima que interviene en las tres clases - de procesos, esto denota la importancia que tiene contar con el abastecimiento económico y disponible.

De lo anterior se puede concluir que los factores limitantes referentes a las materias primas a mejorar, disminuir o eliminar serán:

- Altos Costos
- Deficiente Disponibilidad
- Baja Eficiencia

### 3.3 Factores Limitantes referentes a la Reacción

En cada una de las diferentes clases y tipos de reacciones estarán establecidos los factores inherentes a éstos, pero de una manera general se pueden enumerar los siguientes:

- Temperatura y Presión de Operación de la Reacción
- Catalizadores
- Productos Secundarios
- Conversión
- Rapidez de la Reacción

La lucha en contra de estos factores limitantes, resultará exitosa, en la medida que se adecúen, mejoren o disminuyan; según sea el caso

### 3.4 Factores Limitantes referentes al Proceso

Los factores limitantes referentes al proceso vendrán dictados de antemano por las particularidades de la reacción, y en función de esto se darán los requerimientos del proceso involucrando las siguientes características:

- Temperatura y Presión de Operación en el Proceso

- Operaciones del Proceso
- Auto-producción de Materias Primas
- Calidad del Producto
- Eliminación del Calor
- Corrosión
- Almacenamiento
- Consumo de Energía
- Costos de Mano de Obra y Mantenimiento
- Costos de Planta

En general Estos serán los factores limitantes referentes al proceso en sí, los que deberán adecuarse, minimizarse, eliminarse o mejorarse; según sea el caso.

## CAPITULO 4

### 4.0 INNOVACIONES TECNOLÓGICAS

#### 4.1 *Clasificación de las Innovaciones Tecnológicas*

#### 4.2 *Innovaciones Tecnológicas referentes a las Materias Primas*

#### 4.3 *Innovaciones Tecnológicas referentes a la Reacción*

#### 4.3 *Innovaciones Tecnológicas referentes al Proceso*

## 4.0 INNOVACIONES TECNOLOGICAS

En la evolución de los procesos referentes a la manufactura del A.V.M. se han venido dando innovaciones tecnológicas que han permitido mejorar la eficiencia y la eficacia de éstos procesos.

### 4.1 Clasificación de las Innovaciones Tecnológicas

En éste capítulo se presentan las innovaciones tecnológicas que se han dado - como respuesta a las limitaciones existentes, así podemos establecer una clasificación - similar para las innovaciones tecnológicas, que será la siguiente:

- Innovaciones Tecnológicas referentes a las Materias Primas
- Innovaciones Tecnológicas referentes a la Reacción
- Innovaciones Tecnológicas referentes al Proceso

Analizando cada uno de los procesos se establecerán sus correspondientes limitaciones, así como la innovación a la que da lugar, como la ventaja que conlleva.

#### 4.2 Innovaciones Tecnológicas referentes a las Materias Primas

Los factores limitantes referentes a la materias primas, como ya se menciona, son: los altos costos, la deficiente disponibilidad y la baja eficiencia, los que al mejorar, disminuir o eliminar, redundarán en una notable disminución en los costos de producción. Por lo que las innovaciones tecnológicas en este aspecto, han sido ampliamente estudiadas.

Costos .- con el advenimiento del etileno como una materia prima económica, se presenta una nueva alternativa para los procesos de manufactura del A.V.M. Así es, como comparando los precios del acetileno vs. etileno, resulta ser un 30% más honoroso, en el total del material de carga. Por lo que se refiere al proceso acetaldehído podemos decir que éste supera en el costo de los catalizadores, al proceso vía etileno.

4.2.2 Disponibilidad.- con respecto a ésta, podemos decir que el etileno en contraste con el acetileno está siempre listo para ser distribuido a través de grandes distancias, por medio de una amplia red de tuberías. En lo que al oxígeno respecta, se puede instalar una planta para la licuefacción del aire, en un lugar cercano. Todo esto pone en evidente supremacía al proceso vía etileno con respecto al proceso vía acetileno.

4.2.3 Eficiencia.- el etileno ha demostrado su mayor eficiencia.

Ventajas.- por todo lo anterior se puede considerar al etileno como una materia prima de mayor disponibilidad, eficacia y - costeabilidad, lo que trae como consecuencia, que en producción a gran escala pueda obtenerse, hasta un 20% de - reducción en los costos de las materias primas.

### 4.3 Innovaciones Tecnológicas referentes a la Reacción

Establecidas las materias primas reaccionantes, los factores que limitan la eficiencia de la reacción se tratarán de adecuar, mejorar o disminuir, a través de las innovaciones tecnológicas.

4.3.1 Temperatura y Presión de Operación de la Reacción.- los valores de estos parámetros son más elevados para el proceso acetileno, comparado con los dos tipos de reacciones para el proceso vía etileno.

Ventajas.- trabajar con temperaturas y presiones menores, reporta el consiguiente ahorro de energía y una mayor duración del equipo, ya que se ve sujeto a condiciones de trabajo menos drásticas.

4.3.2 Catalizadores.- concientes de la importancia de los catalizadores en la reacción las diferentes firmas han realizado exhaustivas investigaciones al respecto,



de tal forma se puede considerar, que tanto en el proceso vía acetileno como en el proceso vía etileno los catalizadores, se han podido optimizar.

En el caso del proceso vía acetileno se han venido dando las siguientes desarrollos: al acetato de zinc sobre carbón catalítico, se le ha mejorado el tiempo de vida y el rendimiento en la conversión. Esto incluye el uso de metales como cromitos, silicatos, sales de zinc y ácidos decarboxílicos.

Se han realizado estudios con respecto a otros catalizadores, para utilizarlos como suplentes del acetato de zinc, se ha trabajado con gel de sílica y alumina, para éstos se encontró que su eficiencia es inferior a la del carbón. Una de las patentes propone que el carbón activado sea irradiado con rayos gama de una fuente de cobalto 60 impregnado anteriormente con acetato de zinc, la irradiación incremento la absorbilidad del carbón - activado para el acetato de zinc, también se logró una velocidad constante en la absorción del acetileno.

Ventajas.- ahorro en el costo del catalizador por unidad de tiempo,  
condiciones más uniformes de reacción e incremento en -  
la eficiencia de conversión de la reacción.

Para el proceso vía etileno en fase-líquida la reacción involucra más de una variable, que entran en juego en la determinación de la velocidad de reacción, la conversión, la producción espacio tiempo, etc.

El sistema catalítico tiene un papel importante, ya que del adecuado ajuste de las variables que involucra dependerá, en parte, la eficiencia de la reacción, la que se presenta con grandes limitaciones debido a la formación de productos secundarios, --- principalmente el acetaldehído.

Los porcentajes en el consumo de los reactivos están en función de la temperatura, del volumen del gas recirculado y de la eficiencia del catalizador.

El contenido del catalizador en el agua determina la distribución del producto, ya que la formación del acetaldehído es siempre como producto secundario en el proceso por la reacción con el etileno y el agua, el cual se forma como producto de oxidación. Un alto contenido de agua y una elevada temperatura favorecen la formación de acetaldehído; también el acetato de vinilo es convertido por hidrólisis.

Sin embargo en una planta comercial la cantidad que se desea se convierta de acetato de vinilo a acetaldehído es controlada por el cambio de contenido de agua en la -- solución catalizadora, la cual es transferida y regulada por el contenido de agua de la so

*lución de ácido acético recirculado.*

*El consumo de ácido acético por paso depende de la temperatura de reacción, del volumen de gas recirculado y de la eficiencia del catalizador.*

*El contenido de paladio catalítico es de un veinteavo comparado con la síntesis v.la anhídrido acético, lo que reporta la consiguiente disminución en el costo de producción.*

*Un incremento de 30 a 50 mg. de Pd<sup>++</sup> por litro aumentaría la eficiencia -- del catalizador para el acetato de vinilo y el acetaldehído, pero también se verá incrementada la dimerización del etileno a butano. Por otro lado el alto contenido de -- agua en las soluciones catalizadoras reduce la formación de butano. La concentración de -- iones de cobre que se requiere para el sistema redox es de 3 a 6 gramos por litro de -- solución catalizadora. El ion cloruro es necesario para mantener la eficiencia del catalizador, el cual debe permanecer en concentración constante, bajo un rango muy estrecho. El cloruro pierde de ésta manera la capacidad de formación de los compuestos clorinados, lo que se compensa con la continua adición de HCl.*

*En la búsqueda de la optimización de las condiciones que favorezcan la -- reacción, se han venido tratando de mejorar o adecuar los sistemas catalíticos, siendo*

propuestas algunas patentes que plantean ciertas variaciones como son: una planta de la Destillers cubre la reacción del etileno con una solución de sales que contiene acetatos, haluros, radicales cúpricos y ácido acético en presencia de un contenido de paladio catalítico. Trabajando con un rango de presión arriba de las 4 atmósferas y una temperatura de 50 a 120 °C. La ICI maneja cinco patentes Belgas, en las que comunmente, el etileno y el oxígeno son alimentados introduciéndose al ácido acético; conteniendo cloruro de paladio, cloruro de litio, acetato de litio y cloruro cúprico. Los productos de la reacción variarán de acuerdo con ésta. Una de las patentes propone la eliminación del agua de la reacción, por destilación o absorción: lo que reduce la cantidad obtenida de acetaldehído como producto secundario. La Bayer propone una patente en la que se utiliza un método de impregnación en alumina-bentonita complementada con paladio. También se ha probado una solución de acetato-acetopotásico en contacto con paladio catalítico.

Ventajas.- se han logrado optimizar los rangos, tanto de contenido de  $Pd^{++}$ , como de agua lo que trae como consecuencia el consumo máximo posible de ácido acético por paso, así como la mayor disminución posible, en la formación del acetaldehído. Tam-

bién los costos de producción se verán repercutidos, ya que al requerirse menor cantidad de material catalítico, cuya eficiencia es mayor, la disminución en el costo es apreciable.

En el proceso en fase-gas el sistema catalítico está constituido por tres componentes: acarreador, metal noble y moderador. El acarreador debe ser absolutamente inerte al ácido acético. El moderador limita la combustión del etileno a dióxido de carbono. La reacción se lleva a cabo de tal forma que el etileno, el ácido acético vapor y el oxígeno no son pasados sobre el metal noble. Las mezclas de paladio y metales nobles o aleaciones pueden ser adecuadamente sustituidos con otros. Los metales nobles son distribuidos en el acarreador en un 0.1 a 2% en peso, del paladio. Otros metales nobles pueden ser añadidos -- siempre que se conserve una proporción del 10 al 70% de paladio. La eficiencia del catalizador puede incrementarse añadiéndole acetatos metálicos en un 0.5 a 5% del total del peso del catalizador. La temperatura y la presión determinan la eficiencia total del sistema catalítico, lo que se ve favorecido por las condiciones a las que trabaja el proceso.

*Ventajas.- al ser el acarreador absolutamente inerte al ácido acético, asegura un mayor tiempo de vida , al limitar el moderador - la formación de bióxido de carbono, disminuye la cantidad biproducto formado, incrementándose la eficiencia de la reacción. La versatilidad del sistema permite, tanto la variación en algunos de sus componentes así como las cantidades, lo que a un amplio margen de ensayo en la optimización del mismo, dependiendo del tamaño y localización de la planta.*

*Selectividad.- al ser la selectividad una característica inherente de la reacción difícilmente puede ser modificada, de tal que se requiere de cambios radicales para su optimización. Lo que se ha conseguido a través del cambio de una clase a otra de reacción o del paso de una fase a otra. Así se ve, que mientras que en el proceso acetileno basta con adiccionar al ácido acético a la triple ligadura, de éste, llevándose a cabo la reacción, en el proceso vía etileno se debe efectuar la deshidratación con oxígeno. Es fácil predecir que la reacción con oxígeno molecular no es completamente selectiva, lo que es evidente en la reacción en fase-líquida, con la formación del acetaldehído y el bióxido de carbono como --*

principales productos secundarios. Al cambiar de fase y llevar la reacción en fase-gas, - esta se presenta excepcionalmente selectiva, de tal forma que prácticamente, sólo se tiene bióxido de carbono como producto secundario.

*Ventajas.*- Es evidente que al tener menor cantidad productos secundarios, la reacción se conducirá bajo un límite más alto de eficiencia, lo que reporta una mayor costeabilidad para el proceso.

*Conversión.*- el porcentaje del consumo de los reactivos, es una variable que está en función de la temperatura, del volumen de gas recirculado, de la eficiencia del catalizador, y para el proceso etileno habrá que tomar en cuenta, el límite de explosión de la mezcla etileno-oxígeno.

Para el proceso vía etileno se han tenido que realizar una serie de experimentaciones, con el fin de determinar cual es el límite de explosión óptimo, para la mezcla etileno-oxígeno. La presión fue un factor que tuvo que tomarse en cuenta, ya que ésta restringe la concentración permisible de oxígeno. El límite de explosión cambia apreciablemente con la elevación de presión y la baja concentración de oxígeno.

El consumo de ácido acético por paso es de 30%, dependiendo de la temperatura de reacción, del volumen del gas recirculado y de la eficiencia del catalizador. La conversión del etileno por paso está limitada por la concentración de oxígeno permisible, bajo el más pequeño límite de ignición de la mezcla etileno-oxígeno a una temperatura y presión dada, por ejemplo: a 130°C y una presión total de 30 atmósferas; el límite de ignición más bajo es de 94.5% para el etileno y 5.5% para el oxígeno. La temperatura y la presión determinan la eficiencia total del catalizador. En la conversión del acetato de vinilo molecular:acetaldehído se lleva a cabo en una relación de 0.3 a 2.5, la que puede conseguirse cambiando el tiempo de residencia y ajustando el contenido de agua en la solución catalítica. Se considera como ideal a la proporción molecular de acetato de vinilo:acetaldehído de 1.14 porque provee la cantidad exacta de acetaldehído a producir por cada molécula de ácido acético necesitada para la síntesis del A.V.M.

Ventajas.- a través de la experimentación se ha conseguido optimizar las condiciones de la reacción: límite de explosión, porcentajes de conversión, lo que ha permitido que el proceso en vía etileno en fase-líquida se constituya como auto suficiente en el abastecimiento de ácido acético.



En el proceso vía etileno fase-gas la reacción se lleva a cabo de tal forma que el etileno, el ácido acético vapor y el oxígeno son pasados sobre un catalizador de metal noble a temperatura de  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a una presión de 5 a  $10\text{ kg/m}^2$ , la reacción se da de una forma excepcionalmente selectiva, no se forma acetaldehído, el producto secundario más importante en cantidad es el bióxido de carbono, se forman otros productos secundarios, orgánicos, en mínima cantidad. Bajo el límite óptimo de explosión, para la mezcla etileno oxígeno, la conversión del oxígeno es de 60-70%, la del ácido acético de 20% y para el etileno aproximadamente de 10%.

Ventajas.- al no producirse acetaldehído, la reacción se da con mayor eficiencia.

Rapidez de la Reacción.- el proceso Vía Etileno- Oxígeno en fase-líquida, debido a las condiciones de temperatura (a escala comercial  $100\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), permite una elevada velocidad de reacción, que puede aumentar en un factor de 1.5 por  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  de incremento en la temperatura.

*Ventaja.- una mayor velocidad de reacción, trae como consecuencia mayor producción espacio-tiempo, y por lo tanto mayor eficiencia.*

#### *4.4. Innovaciones Tecnológicas referentes al Proceso*

*Las innovaciones tecnológicas necesarias, referentes al proceso, estarán predeterminadas por el tipo de reacción que involucre éste. Así pues, las acciones innovativas deberán estar encaminadas a adecuar, minimizar eliminar o mejorar; las características del proceso que funjen como factores limitantes.*

*Temperatura y Presión de Operación en el Proceso.- Estas dos variables tienen una especial importancia en el proceso pues, de ellas dependen algunos factores que definen la eficiencia del proceso.*

*En el caso del proceso acetileno, la elevada temperatura que es requerida para llevar a cabo la destilación del acetato de vinilo (ya que las impurezas que lo acompañan son de alto punto de ebullición), provoca la desestabilización de éste; facilitando su conversión a acetaldehído.*

*Para el proceso vía etileno, estas variables están íntimamente relacionados. La concen-*

tración de oxígeno, se ve restringido por la presión; la conversión de etileno, está en función de la concentración permitida de oxígeno; el punto de explosión de la mezcla, está en función de la presión; la producción espacio-tiempo, está en función de la presión; la eficiencia de los catalizadores, se da en función de la presión y la temperatura; y la conversión, está en función de la temperatura (entre otra cosas).

Ventajas.- una adecuada determinación de estas variables, permitirá resultados óptimos para los porcentajes de conversión y por tanto para la eficiencia de la reacción.

Operaciones del Proceso.- La Borden Chemical Co. y la Blaw Knox desarrollaron conjuntamente innovaciones al proceso básico, para el que se deseaba conseguir incrementos en la conversión por paso, una mayor producción y pureza. Lo que se consiguió con la oxidación directa del acetileno y la previa purificación de éste (el procedente del almacenamiento y destinado a la alimentación).

Ventajas.- el A.V.M., obtenido es de una pureza de 99.8%, y se ha disminuido el riesgo del envenenamiento de los catalizadores.

La purificación del acetato de vinilo en el proceso acetileno constituye otro de los puntos clave, ya que representa una complicación debido a las impurezas que son de un alto -- punto de ebullición. La gran cantidad de calor presente hace que el acetato de vinilo sea inestable, influenciado también por el agua presente, provocándose así la descomposición de este acetaldehído. Se ha llevado a cabo la adición de un compuesto inmiscible en agua, como ciclohexano, heptano, cloroformo o disulfuro de carbono; formándose una mezcla binaria azeotrópica con acetona de bajo punto de ebullición.

Ventajas.- al llevarse la destilación a temperaturas más bajas, se evita la desestabilización del acetato de vinilo. Así, como permite la consiguiente economía en el consumo de energía.

Auto-producción de Materias Primas.- el proceso vía etileno en fase-líquida está considerado como autosuficiente en la elaboración del ácido acético, ya que las investigaciones - realizadas han permitido establecer la proporción ideal acetato de vinilo molecular:acetaldehído, que provee la cantidad exacta de acetaldehído a producir por cada molécula de ácido acético necesitada para la síntesis del A.V.M.

*Calidad del Producto.- el producto obtenido a través del proceso via etileno cumple con las características de requeridas y puede ser tratado posteriormente con toda confianza.*

*Ventaja.- al encontrarse en igualdad de condiciones al obtenido por otros procesos, sus condiciones de competitividad en el mercado son --- excelentes.*

*Eliminación del Calor.- en el proceso en fase-gas el calor es utilizado para generar vapor, el que es usado en la destilación.*

*Ventaja.- reporta economía en el consumo de energía.*

*Corrosión.- la corrosión es el factor más importante que limita al proceso via etileno en fase-líquida , y a la vez el que permite la supremacía del proceso fase-gas. Aún cuando, - técnicamente se halla controlado este problema con el revestimiento de titanio, grafito impregnado de resina y cerámica; económicamente resulta ineficiente. Por otro lado el proceso en fase-gas no requiere de material especial, acero inoxidable V4AE (No. 4571), es suficiente para el equipo-*

en general las unidades de depuración y destilación requieren de revestimientos plásticos, el tanque de almacenaje se construyó de carbón y acero y la alimentación de ácido acético es abastecida en tanques de aluminio. El único problema potencial es el evaporador, en el que el ácido acético es vaporizado, pero estas unidades cuentan con un regulador que conserva la temperatura lo más bajo posible, previniendo así la corrosión por el ácido acético líquido.

*Ventajas.*- se permite trabajar con toda la capacidad disponible, menor costo de equipo y de mantenimiento.

*Almacenamiento.*- para el proceso acetileno se ha logrado una buena estabilización del producto agregándole como inhibidor 20p.p.m. de hidroquinona. En el caso del proceso vía --etileno se siguen las más cuidadosas especificaciones de almacenaje, de alimentación y los inhibidores evitan la posibilidad de envenenamiento del catalizador.

*Ventajas.*- se mantiene al producto en condiciones óptimas, para su posterior utilización y se evita incurrir en costos incesarios de mantenimiento, por remplazo de los catalizadores.

*Consumo de Energía.- Este es uno de los factores que encarecen el proceso vía acetileno, ya que la purificación del acetato de vinilo requiere un consumo considerable, pues está acompañado de impurezas de alto punto de ebullición. Mientras que en el proceso vía etileno fase-gas, el calor exotérmico de la reacción es utilizado para generar el vapor que se utiliza en la destilación.*

*Ventaja .- economía en el gasto por consumo de energía, con el consiguiente abatimiento en los costos de producción.*

*Costos de Mano de Obra y Mantenimiento.- en el proceso vía etileno fase-gas éstos se ven rotundamente disminuidos por no tener problemas de corrosión, además la sencillez del proceso ha permitido una notable disminución de la mano de obra requerida.*

*Ventaja.- trae como consecuencia la disminución de los costos de producción.*

*Costos de Planta.- Este depende del tamaño de la planta y comparando al proceso vía acetileno con el vía etileno, la inversión requerida resulta ser 50% más alta.*

*Ventajas.- al requerirse una menor inversión, Esto hace más accesible al proceso etileno. Una menor cantidad a depreciar por equipo la que se reflejará en menores costos de operación.*

*Con el fin de presentar un panorama general, tanto de las Limitaciones como de las Innovaciones Tecnológicas, que atañen a los procesos en cuestión, se ha preparadao la Tabla No. 0, que se presenta en el Apendice.*



## CAPITULO 5

5.0 INVERSIONES, PRECIO DE PRODUCCION Y CAPACIDADES EN E.E.U.U.

5.1 *Inversiones*

5.2 *Precio de Producción y Capacidades*

## 5.0. INVERSIONES, PRECIO DE PRODUCCION Y CAPACIDADES EN E.E.U.U.

En el desarrollo del presente capítulo, originalmente se planteo realizar un estudio de la inversión, precio de la producción y capacidades, en los E.E.U.U., para lo que se trato de recabar la información pertinente; recurriendo a las diversas fuentes de información.

### 5.1 Inversiones

Los datos recopilados relacionados con la inversiones y capacidades, por cada -- planta y por año; resultaron incompletos e inconsistentes, por lo que no fue posible establecer las relaciones entre estas variables.

### 5.2 Precio de Producción y Capacidades

Por lo que se refiere al precio de producción y capacidades, por cada año en los E.E.U.U., la información si bien no es del todo actualizada, si se consiguió un buen cúmulo

de datos a partir del año de 1955 a 1981, y en algunos casos estimaciones para el año de 1985. Esta información ha permitido el análisis de la industria manufacturera del A.V.M.

La producción a escala comercial del A.V.M. se inicia en los E.E.U.U., en el año de 1955 con una producción de 134 millones de libras contando con tres productores, para el año de 1963 los productores ya sumaban siete con una producción de 405 millones de libras. En adelante el número de productores ha disminuido en uno, pero la producción ha seguido incrementándose hasta contar con 1900 millones de libras para el año de 1981.

De los seis productores que se reportan hasta el año de 1980, solamente dos utilizan el proceso acetileno cubriendo un 8% de la capacidad, los otros cuatro trabajan con el proceso vía etileno en fase-gas, haciéndose cargo del porcentaje restante. Los detalles al respecto se muestran en la Tabla No. 1.

Tomando como base el año de 1955 y comparandolo con el año de 1981, en general se puede decir que la industria manufacturera del A.V.M., ha tenido los siguientes incrementos: un 100%, para el número de productores; un 1318%, para la producción; un 2161%, para el valor de la producción; un 1346%, para las ventas domésticas; y un 2173%, para el valor de dichas ventas.

La información detallada se da en la Tabla No. 2.

Con el fin de ilustrar el comportamiento de estas variables, se anexan las siguientes gráficas: Gráfica No. 1, Número de Productores vs. Tiempo; Gráfica No. 2, Producción vs. Tiempo; Gráfica No. 3, Ventas Domésticas vs. Tiempo; Gráfica No. 4, Valor de las Ventas Domésticas vs. Tiempo; Gráfica No. 5, Valor Unitario de la libra de A.V.M. vs. Tiempo; y Gráfica No. 6, Valor de la Producción vs. Tiempo.

## CAPITULO 6

### 6.0 CONCLUSIONES

## 6.0 CONCLUSIONES

A través de la recopilación, clasificación y análisis de la información consultada se establecen las conclusiones siguientes:

6.1 Procesos Existentes.- desde la aparición del proceso v/a acetileno como un proceso independiente para la manufactura del A.V.M., se ha venido dando una lucha continua por la superación de los factores limitantes a través de las innovaciones tecnológicas, dando lugar a la implementación de nuevos procesos, de tal manera que se ha llegado a contar con los siguientes:

- Proceso V/a Acetileno-Acido Acético
- Proceso V/a Anhídrido-Acido Acético
- Proceso V/a Etileno-Oxígeno en fase-líquida
- Proceso V/a Etileno-Oxígeno en fase-gas

De estas variantes, en la actualidad solamente están vigentes en los E.E.U.U., el -

proceso vía acetileno, que cubre un 8% de la producción, y el proceso vía etileno en fase-gas, con un 92%.

6.2 Factores Limitantes e Innovaciones Tecnológicas, - a través del análisis de los procesos se logró identificar los factores limitantes, los que fueron clasificados en:

- Factores Limitantes referentes a las Materias Primas
- Factores Limitantes referentes a la Reacción
- Factores Limitantes referentes al Proceso

Siendo los de mayor importancia:

- El Costo y la Disponibilidad de las Materias Primas
- La Eficiencia y Eficacia de los Sistemas Catalíticos
- La Temperatura y Presión de Operación de la Reacción y el Proceso
- La Formación de Productos Indeseables, y los Porcentajes de Conversión
- Los Problemas de Corrosión

*Las innovaciones tecnológicas se clasificaron bajo el mismo criterio, dando lugar a las clases siguientes:*

- *Innovaciones Tecnológicas referentes a las Materias Primas*
- *Innovaciones Tecnológicas referentes a la Reacción*
- *Innovaciones Tecnológicas referentes al Proceso*

*Las innovaciones tecnológicas que se han dado como respuesta a los factores limitantes son:*

- *Se disminuyeron los costos y se facilitó la disponibilidad de las materias primas.*
- *Se ha venido optimizando la eficiencia y la eficacia de los sistemas catalíticos.*
- *Se elevaron los porcentajes de conversión y se disminuyeron o eliminaron los productos indeseables.*
- *Se abatieron los costos de mantenimiento y mano de obra.*



6.3 Situación Actual y Futura.- el proceso en fase-gas se ha venido desarrollando desde 1968, actualmente las dos variantes existentes son la de la casa Bayer A.G. y de la UST. La reacción se lleva a cabo entre el etileno, el oxígeno y el ácido acético en presencia de un catalizador. El proceso consume 0.4 lb de etileno y 0.7 lb. de ácido acético por cada libra de A.V.M., producido. El promedio de selectividad por unidad de tiempo de servicio es de 92%. Se han realizado investigaciones, y se cuenta con varios tipos de catalizadores dependiendo del tamaño y localización de la planta. El único producto secundario que se presenta en una cantidad digna de tomarse en cuenta, es el bióxido de carbono. El vapor es generado en el reactor por el calor exotérmico de la reacción y es usado en la unidad de purificación. El etileno que no ha reaccionado es recirculado al reactor, después se remueve el bióxido de carbono en un sistema carbonatado. El acetato de vinilo es purificado por destilación del ácido acético el cual se recircula, así como los finales ligeros y pesados. El límite de explosión para la mezcla se ha podido establecer, gracias a exhaustivas pruebas. El problema de corrosión se ha minimizado. El proceso cuenta con equipo adecuado para la protección del ambiente. Desde el punto de vista económico, continuamente ha sido mejorado y optimizado;

En su carácter comercial, el proceso se ha visto inmerso en la problemática de la economía mundial, con la consiguiente interacción y dependencia con el alza de precios de las materias primas y la energía. El proceso ha visto afectados sus costos en los porcentajes siguientes: desde 1974 los costos de construcción para las plantas a escala comercial de producción del A.V.M., se han elevado en un 23%, los costos de energía en un 90% y los precios de las materias primas se han incrementado más rápidamente que el precio del acetato de vinilo. En términos generales podemos decir que el precio del etileno ha presentado aumentos hasta en un 80%, el ácido acético en un 30%, mientras que el precio del A.V.M. ha sufrido disminuciones en hasta un 15% bajo el precio más alto que había alcanzado en el mercado, con respecto al del año de 81. Esta baja en el precio se debe, tanto al exceso en la capacidad de producción como a la depresión de el mercado.

Considerando éstos hechos, se puede concluir, que el desarrollo de los procesos para la manufactura del A.V.M., deberá encaminarse hacia la búsqueda de una baja en los precios de las materias primas, o definitivamente dedicarse a la implementación de nuevos procesos, cuyas materias primas resulten más económicas.

6.4 Inversiones, Precio de Producción y Capacidades.- es de suponerse, que al in

incrementarse el número de productores la inversión global de la industria manufacturera del A.V.M., tuvo que haberse incrementado. En lo que se refiere a la inversión individual de cada uno de los productores, es lógico pensar que también se ha incrementado, ya que al elevarse la producción la capacidad tuvo que haberse ampliado, por otra parte habrá que tomar en cuenta - que con el alza de los costos de las materias primas, la energía y de construcción de planta, esto tendrá que reflejarse en la inversión.

En lo que respecta al precio de producción y capacidades establecidas, no se puede decir que sean los adecuados, pues como ya se menciono se cuenta con un excedente en la -- producción lo que ha provocado, entre otras cosas, que el precio del A.V.M. se halla venido a la baja, lo que aunado al incremento de los costos de producción; trae como resultado un decremento en la utilidad percibida.

Todo indica que la industria manufacturera del A.V.M., está pasando por momentos críticos, por lo que deberá hacer acopio de esfuerzos en la búsqueda de procesos mas eficientes y eficaces, que permitan mejores condiciones de rentabilidad a las empresas del ramo.

## CAPITULO 7

### 7.0 BIBLIOGRAFIA

## 7.0 BIBLIOGRAFIA

- 1.- Arganbright R.P., Evans R.J., "Vinyl Acetate: Still Growing Fast", *Hydrocarbon Processing*, 43 (11), 159-164, 1964.
- 2.- Bayer A.G., "Vinyl Acetate", *Hydrocarbon Processing*, 47 (11), 187-191, 1968.
- 3.- Bayer A.G., "Vinyl Acetate", *Hydrocarbon Processing*, 52 (11), 198, 1973.
- 4.- Bayer A.G., "Vinyl Acetate", *Hydrocarbon Processing*, 62 (11), 153, 1983.
- 5.- Bedell Robert Kenneth., Rainbird A Herbert., "Make V.A.M. from Ethylene", *Hydrocarbon Processing*, 51 (11), 141-143, 1972.
- 6.- Brown D. Robert., Bennet A. Bruce., "Comercial Routes to Vinyl Acetate", *Chemical Engineering Progress*, 11-13, Nov 1978.
- 7.- Carrow E John., Galloway F. Bill., "Vinyl Acetate from Ethylene", *Chemical Engineering*, Abril 16, 182-184, 1973.
- 8.- Celanese Corporation of America., "Vinyl Acetate", *Hydrocarbon Processing*, 40 (11), 308, 1961.
- 9.- Celanese Corporation of America., "Vinyl Acetate", *Hydrocarbon Processing*, 43 (11), 238, 1964.

- 10.- Celanese Corporation of America., "Vinyl Acetate", *Hydrocarbon Processing*, 44 (11), 287, 1965.
- 11.- *Chemical Economics Handbook.*, "Report Acetate Copolymers, Vinyl Acetate Consumed", 580.1871E.18720V, Stanford Research Institute.
- 12.- *Chemical Economics Handbook.*, "Report Vinyl Acetate, Polivinyl Acetate and - Polivinyl Alcohol", 580.1871A-1873Y, Stanford Research Institute.
- 13.- *Chemical Marketing Reporter.*, "Annual Pricing Index", Dic. 1983-1984, Feb. 1985.
- 14.- Hoechst-UHDE Corp., "Vinyl Acetate (Aldehyd GmbH)", *Hydrocarbon Processing*, 48 (11), 247, 1969.
- 15.- Hoechst-UHDE Corp., "Vinyl Acetate (Aldehyd GmbH)", *Hydrocarbon Processing*, 50 (11), 219, 1971.
- 16.- Norden B.R., "Vinyl Acetate Thrives at Calvert City", *Chemical Engineering*, 288-291, Mayo 1956.
- 17.- *Petroleum Refiner.*, "Vinyl Acetate"; *Hydrocarbon Processing*, 34 (11), 288, 1955.
- 18.- *Petroleum Refiner.*, "Vinyl Acetate", *Hydrocarbon Processing*, 38 (11), 304, 1959.

- 19.- Reis Thomas., "Compare Vinyl Acetate Processes", *Hydrocarbon Processing*, 45 (11), 171-173, 1966.
- 20.- Remiréz Raúl., "Ethylene or Acetylene Route to Vinyl Acetate", *Chemical Engineering*, Agosto 12, 94-96, 1968.
- 21.- Scwerdtel Wulf., "Make Vinyl Acetate Via Ethylene", *Hydrocarbon Processing*, 47 (11), 187-191, 1968.
- 22.- Stobaugh B. Robert., Allen C.W., y Stenberg R.H. Van., "Vinyl Acetate: How, Where, Who Future", *Hydrocarbon Processing*, 46 (11), 153-161, 1967.
- 23.- World Petroleum Congress/Hydrocarbon Oxidation., "Make Vinyl Acetate -- from Ethylene", *Hydrocarbon Processing*, 46 (4), 146-148, 1967.
- 24.- U.S.Industrial Chemicals Co., "Vinyl Acetate", *Hydrocarbon Processing*, - 51 (11), 141, 1972.
- 25.- U.S.Industrial Chemicals Co., "Vinyl Acetate", *Hydrocarbon Processing*, - 52 (11), 1973.
- 26.- U.S.Industrial Chemicals Co., "Vinyl Acetate", *Hydrocarbon Processing*, - 62 (11), 154, 1983.

## CAPITULO 8

8.0 Figuras

8.1 Tablas

8.2 Gráficas



8.0 Figuras

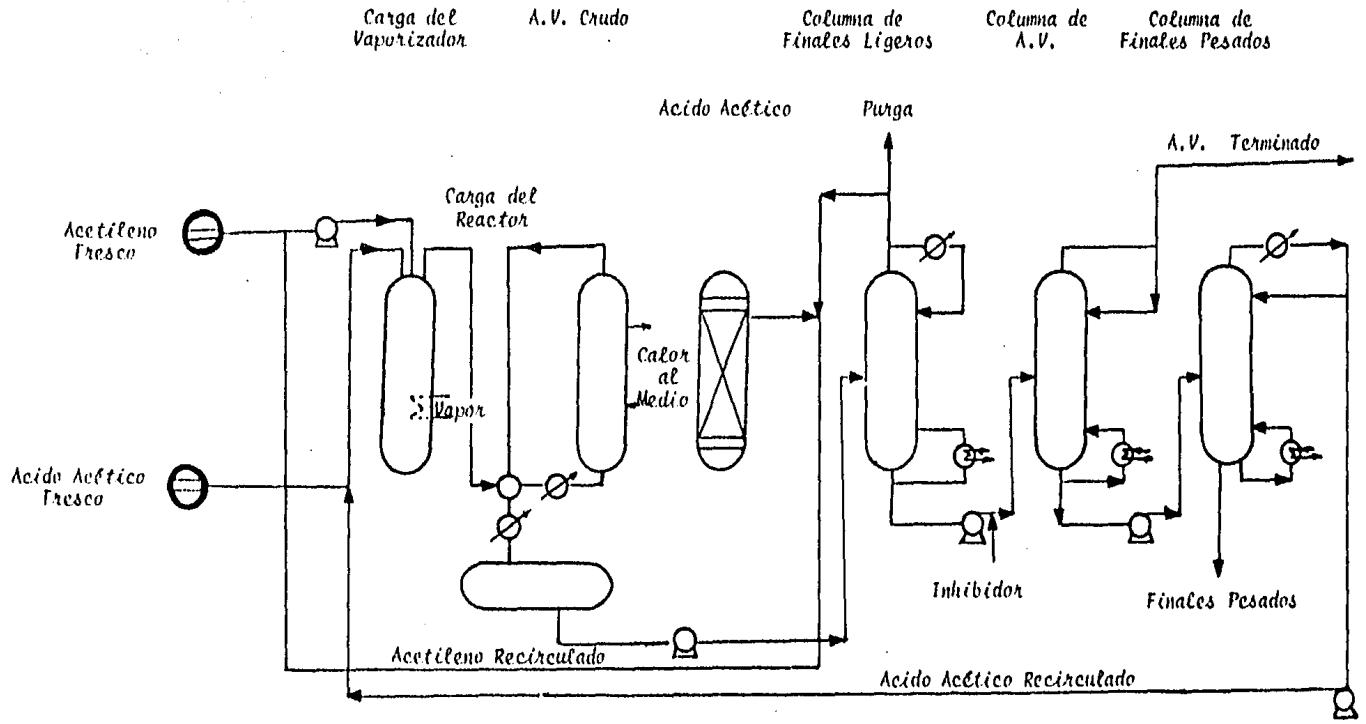


Figura 1.- Proceso de manufactura para la obtención de A.V.M. a partir de Acetileno y Acido Acético.

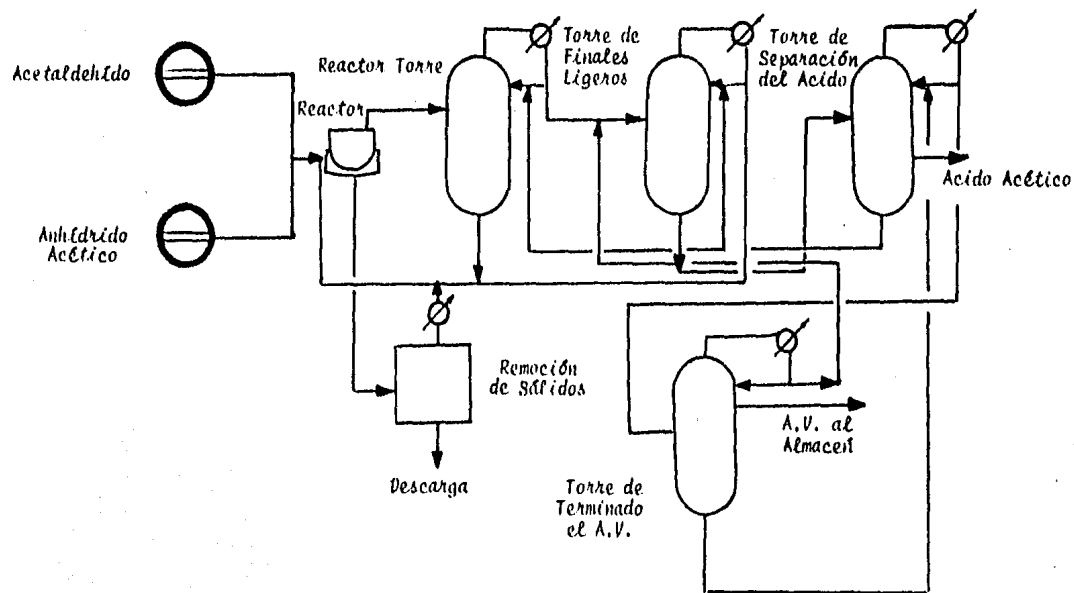


Figura 2.- Proceso de manufactura del A.V.M., a través de Anhídrido Acético y Acetaldehído.

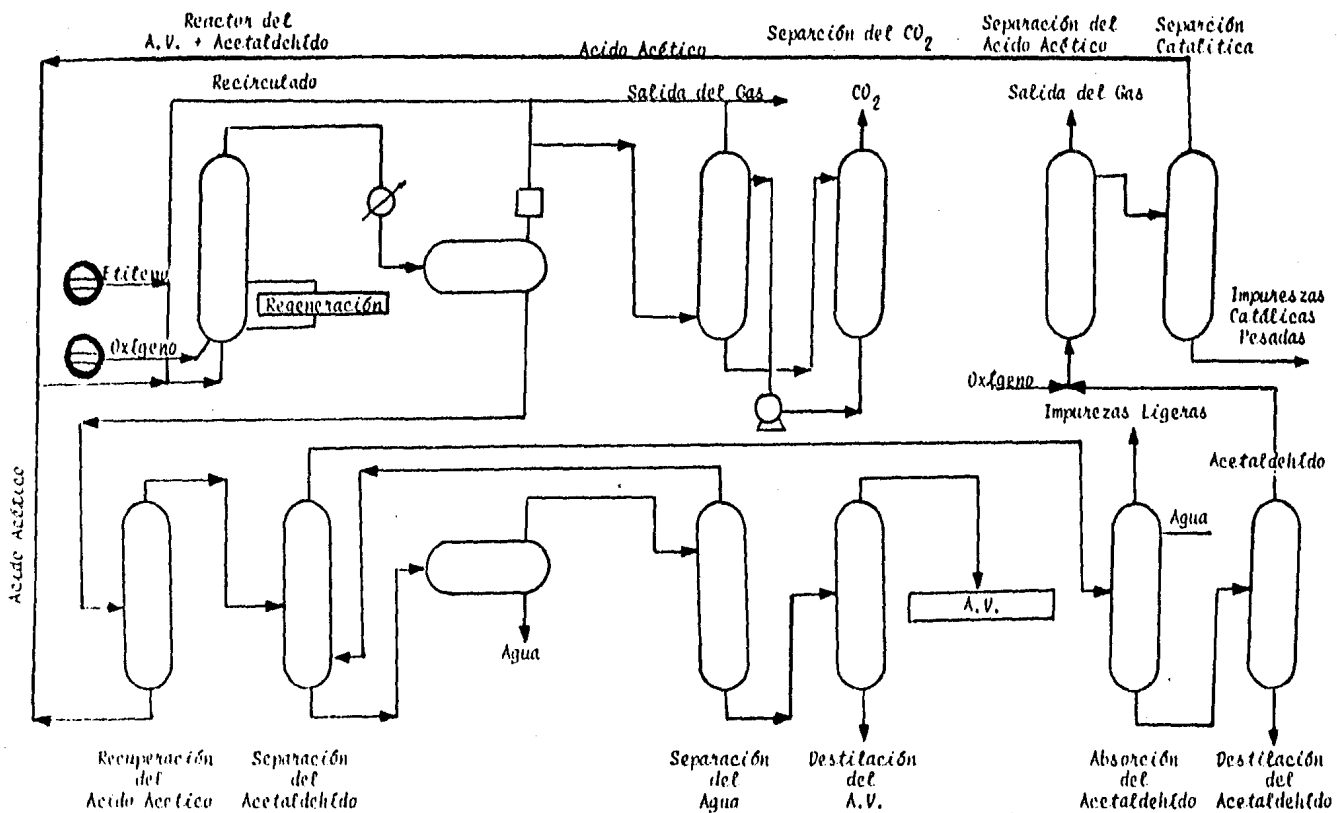


Figura 3.- Proceso de manufactura para la obtención del A.V.M. Vía Etileno-Oxígeno en fase-Líquida bajo la patente Hoechst.

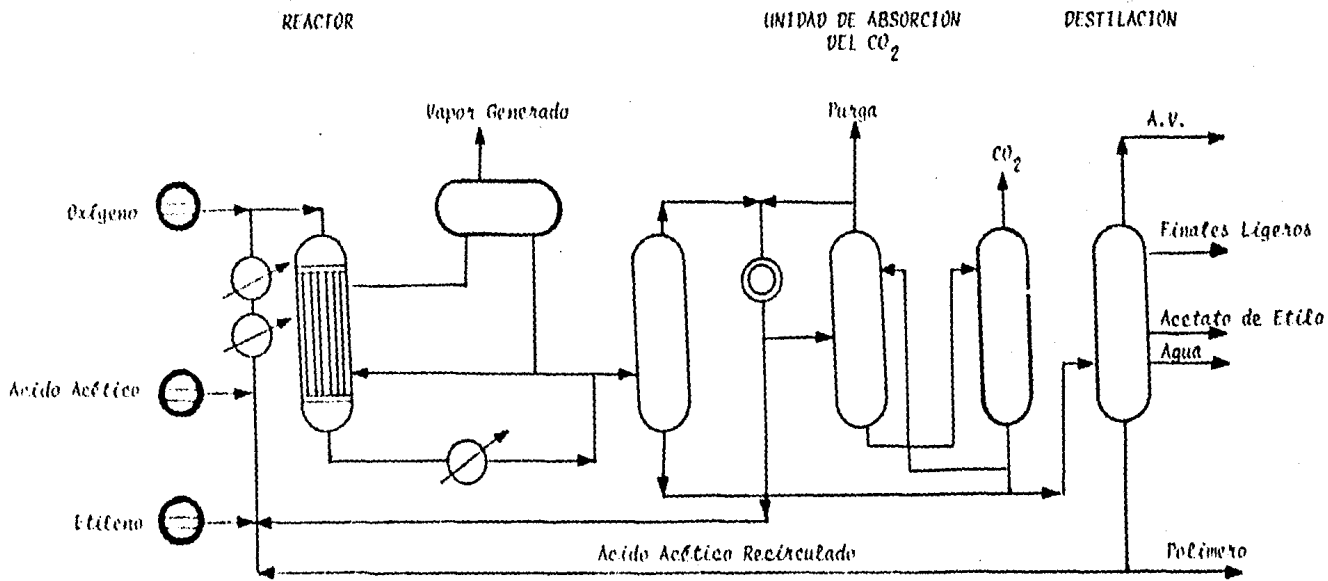


Figura 4.- Proceso de obtención del A.V.M. Vía Etileno fase-gas bajo la patente de la Bayer A.G.

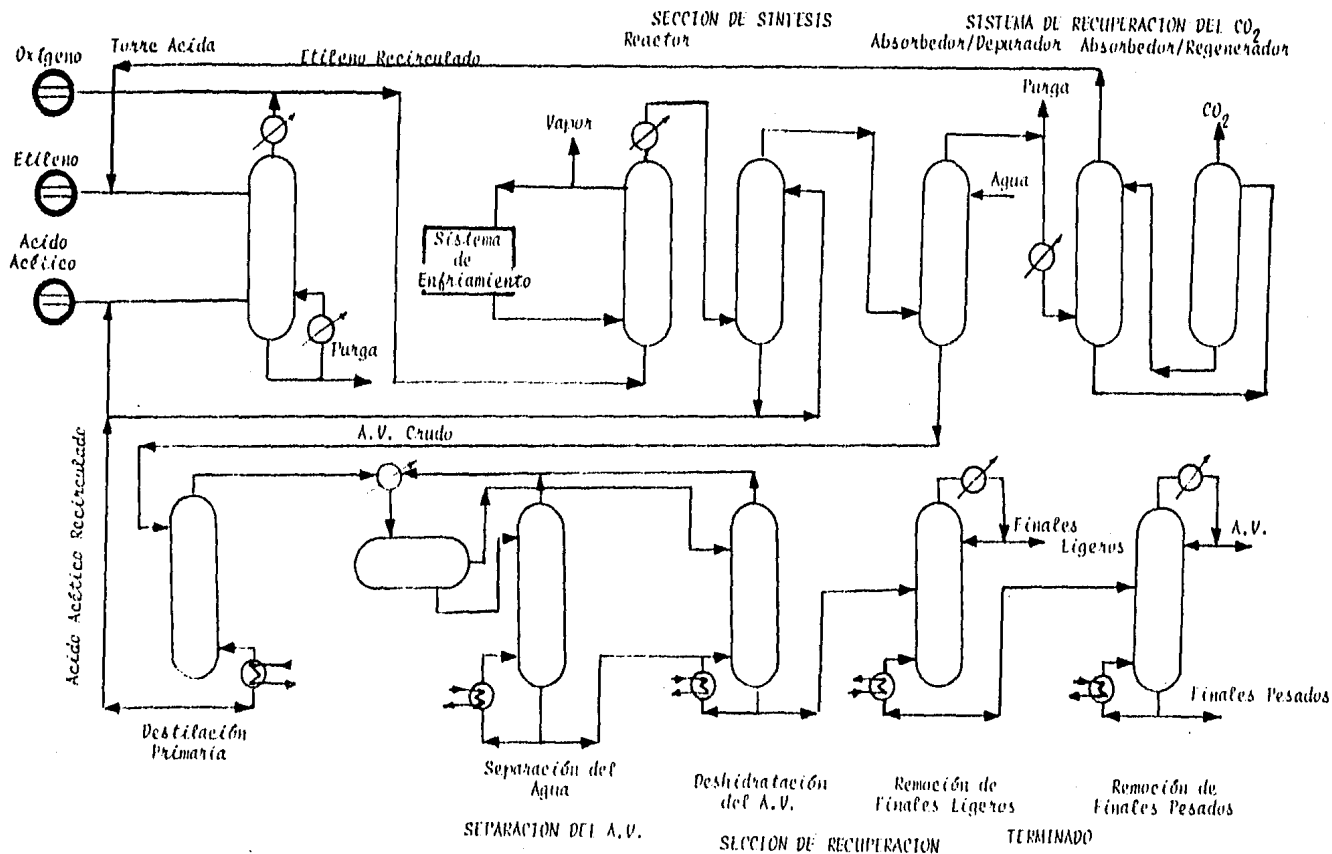


Figura 5.- Proceso para la manufactura del A.V.M. Vía Etileno en fase-gas bajo la patente de U.S.I.



TABLA No. 0 FACTORES LIMITANTES E INNOVACIONES TECNOLOGICAS

FACTORES LIMITANTES	PROCESOS						INNOVACIONES TECNOLOGICAS
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	
Altos Costos	*	*					Se ha optado por el cambio de algunas materias primas, lo que trae como consecuencia el cambio de proceso.
Deficiente Disponibilidad	*	*					
Baja Eficiencia	*	*					Se han disminuido en lo posible, con el fin de proveer de condiciones de operación menos drásticas.
Temperatura y Presión de Operación de Reacción	*	*	*	*			
Catalizadores	*	*	*	*			Se han optimizado, en costo y operabilidad.
Productos Secundarios	*	*	*	*			Prácticamente no existe en P-5 y P-6.
Conversión	*	*	*	*			Se mejora en P-1. En P-5 y P-6 es excelente.
Rapidez de la Reacción	*	*			*	*	P-3 y P-4, permite un elevado índice de incremento.
Operaciones del Proceso	*	*	*	*			Se simplificaron para P-1. En P-5 y P-6 son sencillas de ser
Auto producción de Materias Primas	*	*			*	*	Solamente en P-3 y P-4, se produce Acido Acético, a través de los productos secundarios.
Calidad del Producto							La calidad del producto, en general, es excelente.
Eliminación del Calor	*	*					En P-3, P-4, P-5 y P-6; se han optimizado.
Corrosión			*	*			En P-5 y P-6, prácticamente no existe.
Almacenamiento	*	*	*	*	*	*	Se optimizado, utilizando inhibidores adecuados.
Consumo de Energía	*	*					Se ha abatido, gracias a la adecuada eliminación.
Costos de Mano de Obra y Mantenimiento	*	*	*	*			En P-5 y P-6, se ha optimizado, gracias a la sencillez de los procesos y a la no existencia de problemas de corrosión.
Costos de Planta	*	*	*	*			Se han abatido considerablemente, ya que P-5 y P-6 no presenta problemas de corrosión y a la sencillez de los procesos.

ACORACIONES: \* Procesos que se ven afectados por esta limitante.

P-1 (Proceso Vía Acetileno-Acido Acético); P-2 (Proceso Vía Anhídrido Acético-Acetaldehído), P-3 (Proceso Vía Etileno Oxígeno en fase-Líquida, bajo la patente ICI), P-4 (Proceso Vía Etileno-Oxígeno en fase líquida, bajo la patente Hoechst), P-5 (Proceso Vía Etileno-Oxígeno en fase-gas, bajo la patente USI), P-6 (Proceso Vía Etileno-Oxígeno en fase gas, bajo la patente de Bayer A.G.).



TABLA No. 1 CAPACIDAD EN LOS E.E.U.U. PARA EL A.V.M.

1977-1980

(datos en MM de lbs.)

Compañía	Alimentación	Capacidad a Fin de Año			
		1977	1978	1979	1980
Borden	Acetileno	150	150	150	150
Celanese					
Chemical	Etileno	675	850	850	850
Du Pont	Etileno	425	425	425	425
National					
Starch	Acetileno	50	50	50	50
Union					
Carbide	Etileno	400	400	400	400
USI					
Chemical	Etileno	375	375	600	600
Total .....		2075	2250	2475	2475

Fuente: Brown D. Robert., Bennet A. Bruce., "Comercial Routes to Vinyl Acetate", Chemical Engineering Progress, Nov 11-13, 1978.

TABLA No. 2 DATOS HISTÓRICOS DEL A.V.H.

Años	Productores		Producción		Cantidad		VENTAS DOMESTICAS ‡		Valor Unitario		Val. de La Prod. †	
		% Incr.	(millones de libras)	% Incr.	(millones de libras)	% Incr.	(millones de dolares)	% Incr.	(cents./libra)	% Incr.	(millones de dolares)	% Incr.
1955	3	.....	134	.....	n.a.	.....	n.a.	.....	n.a.	.....	21*	23.8
1956	4	33.3	164	22.3	83	.....	13.2	.....	15.6	.....	26	3.8
1957	4	00.0	171	4.2	92	10.8	14.6	10.6	16.0	1.2	27	14.8
1958	4	00.0	190	11.1	104	13.0	17.3	18.4	16.5	3.1	31	25.8
1959	4	00.0	244	28.4	160	53.8	25.5	47.3	15.9	(-) 3.6	39	(-) 2.5
1960	5	25.0	251	2.8	171	6.8	26.2	2.7	15.3	(-) 3.7	38	13.1
1961	5	00.0	273	8.7	169	(-) 0.9	24.9	(-) 4.9	14.8	(-) 3.2	43	2.3
1962	4	(-) 80.0	318	16.4	189	11.8	26.4	6.0	13.9	(-) 6.0	44	22.7
1963	7	75.0	405	27.3	172	(-) 8.9	22.7	(-)14.0	13.2	(-) 5.0	54	(-) 7.4
1964	7	00.0	440	8.6	217	26.1	24.7	8.8	11.4	(-)13.6	50	10.0
1965	7	00.0	512	16.3	259	19.3	27.8	12.5	10.7	(-) 6.1	55	18.3
1966	7	00.0	606	18.3	254	(-) 1.9	27.2	(-) 2.1	10.7	00.0	65	4.6
1967	7	00.0	603	00.5	230	(-) 9.4	25.7	(-) 5.5	11.2	4.6	68	11.7
1968	7	00.0	718	19.0	248	7.8	26.4	2.7	10.6	(-) 5.3	76	(-) 5.2
1969	7	00.0	729	1.5	292	17.7	29.1	10.2	.....	.....	72	5.5
1970	5	(-) 71.3	799	9.6	n.a.	.....	.....	.....	9.0	(-)13.2	76*	1.0
1975	6	20.0	1170*	43.4	.....	.....	.....	.....	17.0	88.8	199	161.8
1981	6	00.0	1900	62.3	1200	310.9	300.0	.....	25.0	47.0	475	138.6
1983	6	.....	2228*	.....	.....	.....	.....	.....	34.5	38.0	.....	.....
1984	6	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	39.0	13.0	.....	.....
1985	6	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	39.0	00.0	.....	.....

\* Estimados, †Producción reportada en Valor de las Ventas por Unidad de Tiempo. ‡ Estas ventas incluyen las exportaciones e importaciones de la Producción de los E.E.U.U. (para los años de 1955-1969), las importaciones y exportaciones han sido relativamente insignificantes.

Fuentes: U.S. Tariff Commission Organic Chemicals, United States Production and Sales, Chemicals Economics Handbook (basadas en estadísticas y comunicación con la Industria), Synthetic Organic Chemicals, U.S. y U.S. International Trade Commission.

8.2 Gráficas

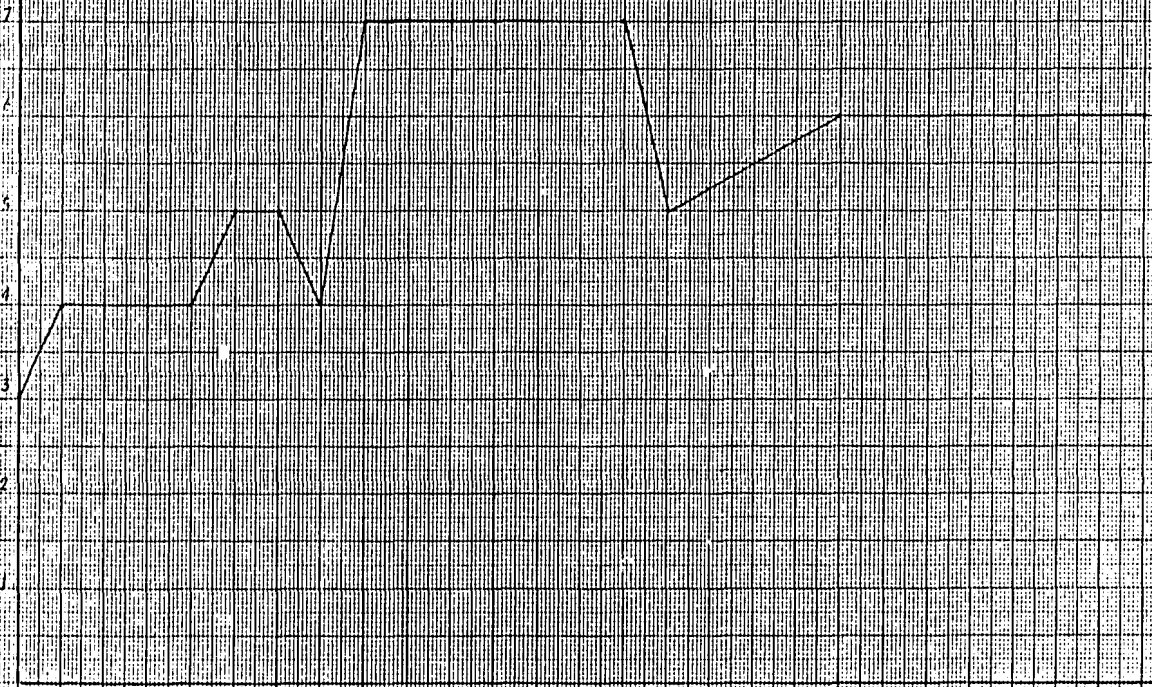
GRÁFICA No. 1  
 NÚMERO DE PRODUCTORES VA. TIEMPO

Número de Productores

7  
6  
5  
4  
3  
2  
1

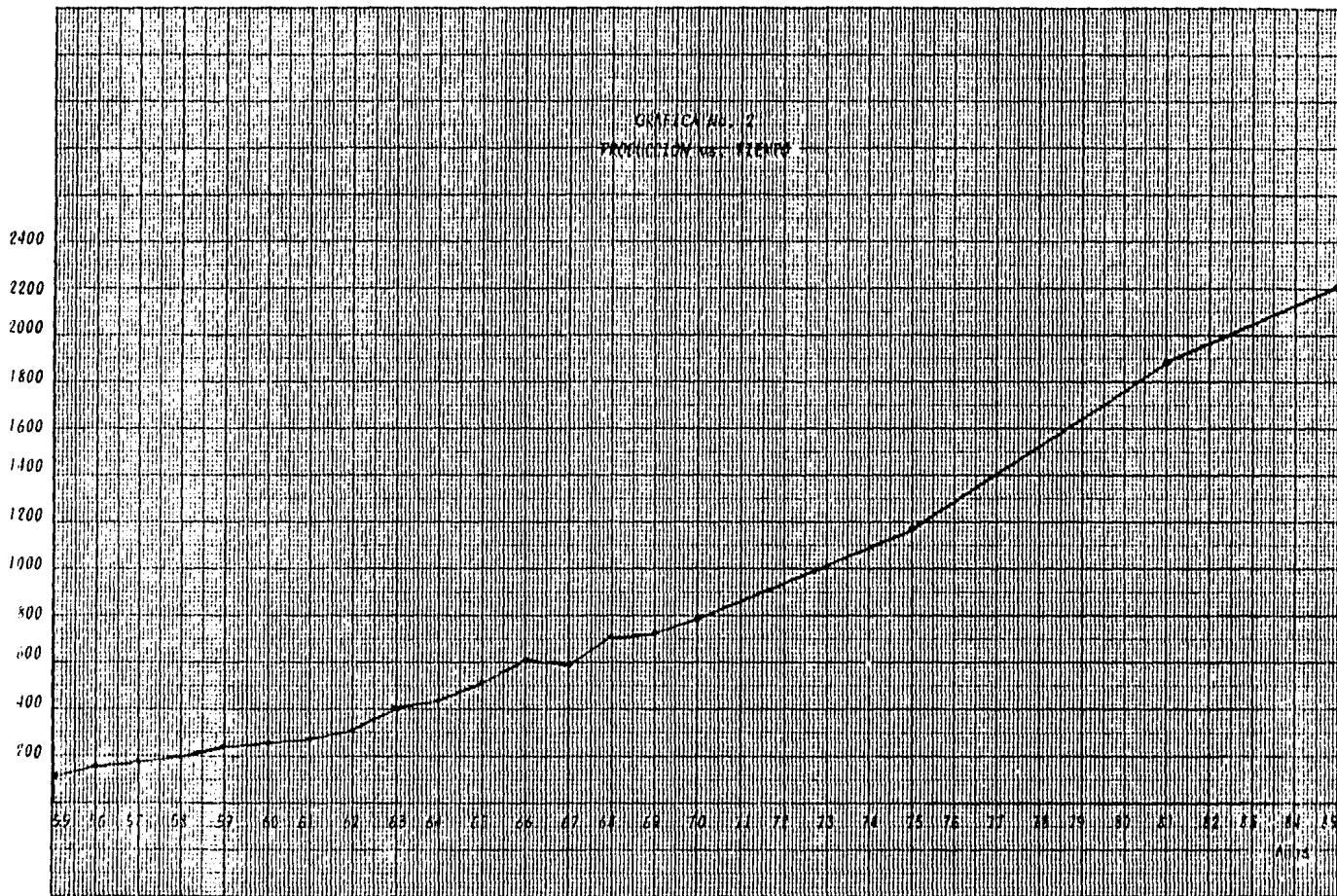
56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81

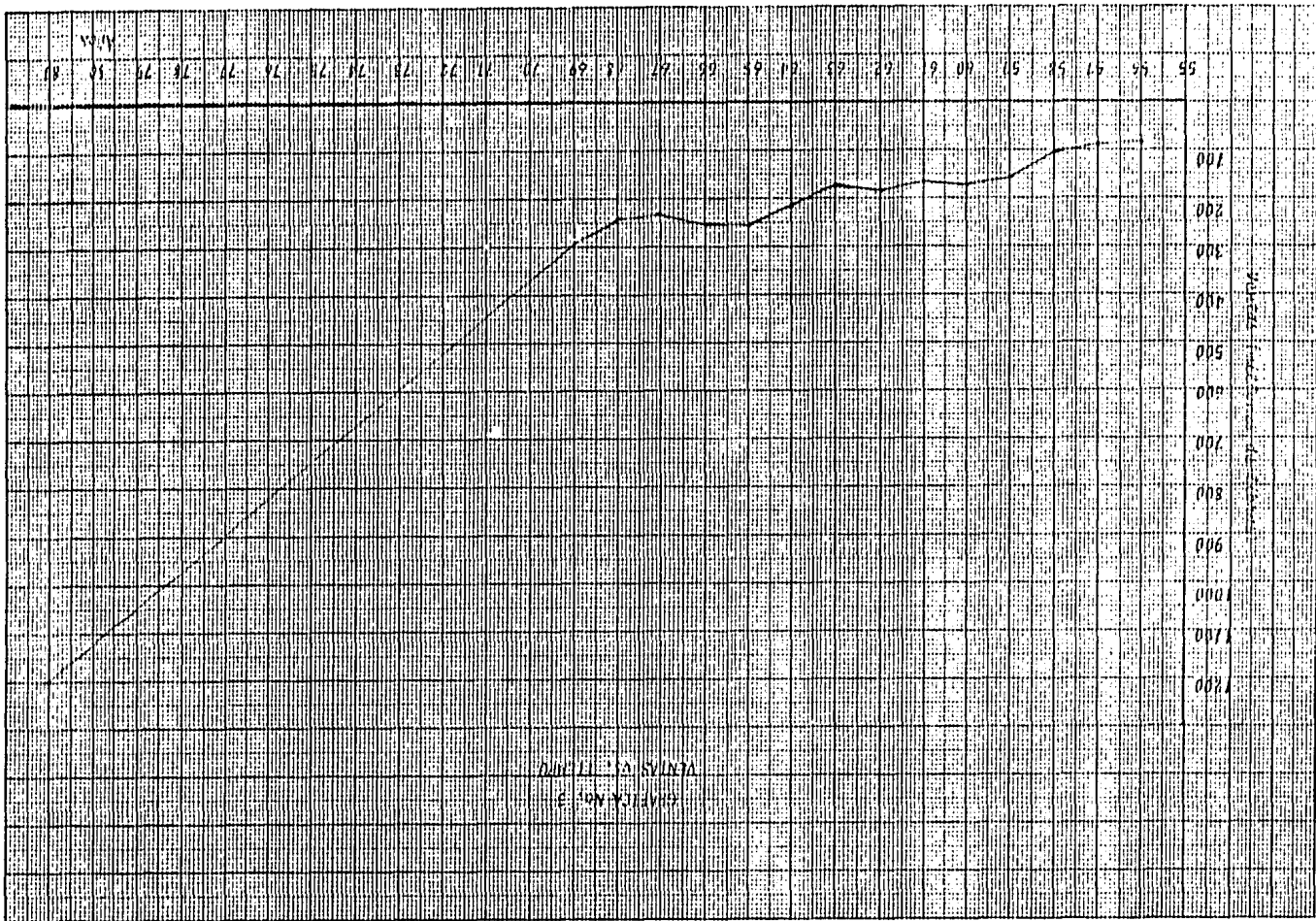
AÑOS



Producción en (millones de libras)

GRAFICA No. 2  
PRODUCCION DE STEREP





DUNN, J. A. SYDNEY  
 E. ONY, 1977

GRAFICA No. 10  
VALOR DE LAS DIVIDAS DE LA UNIV.

VALOR DE LAS DIVIDAS DE LA UNIV.

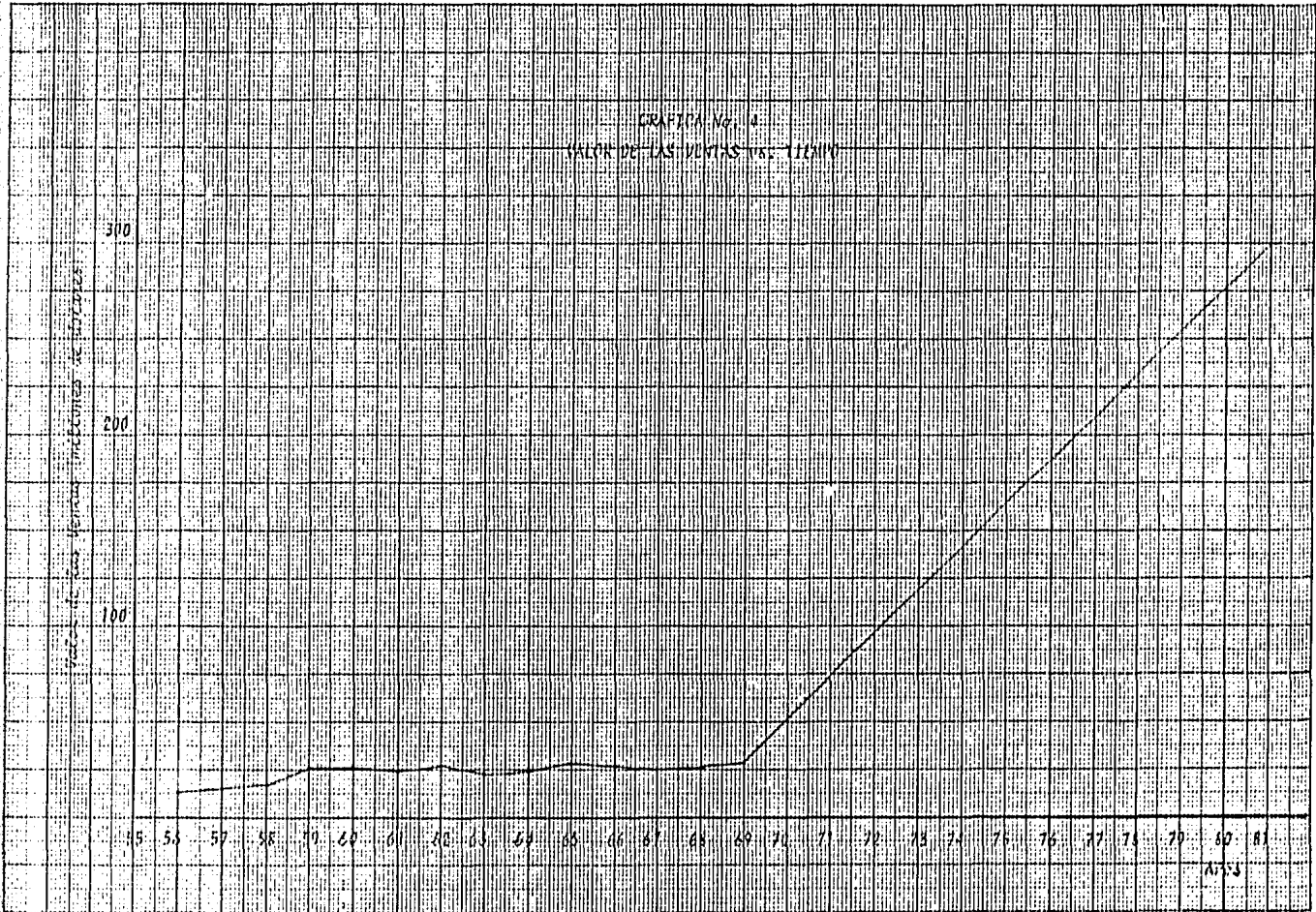
300

200

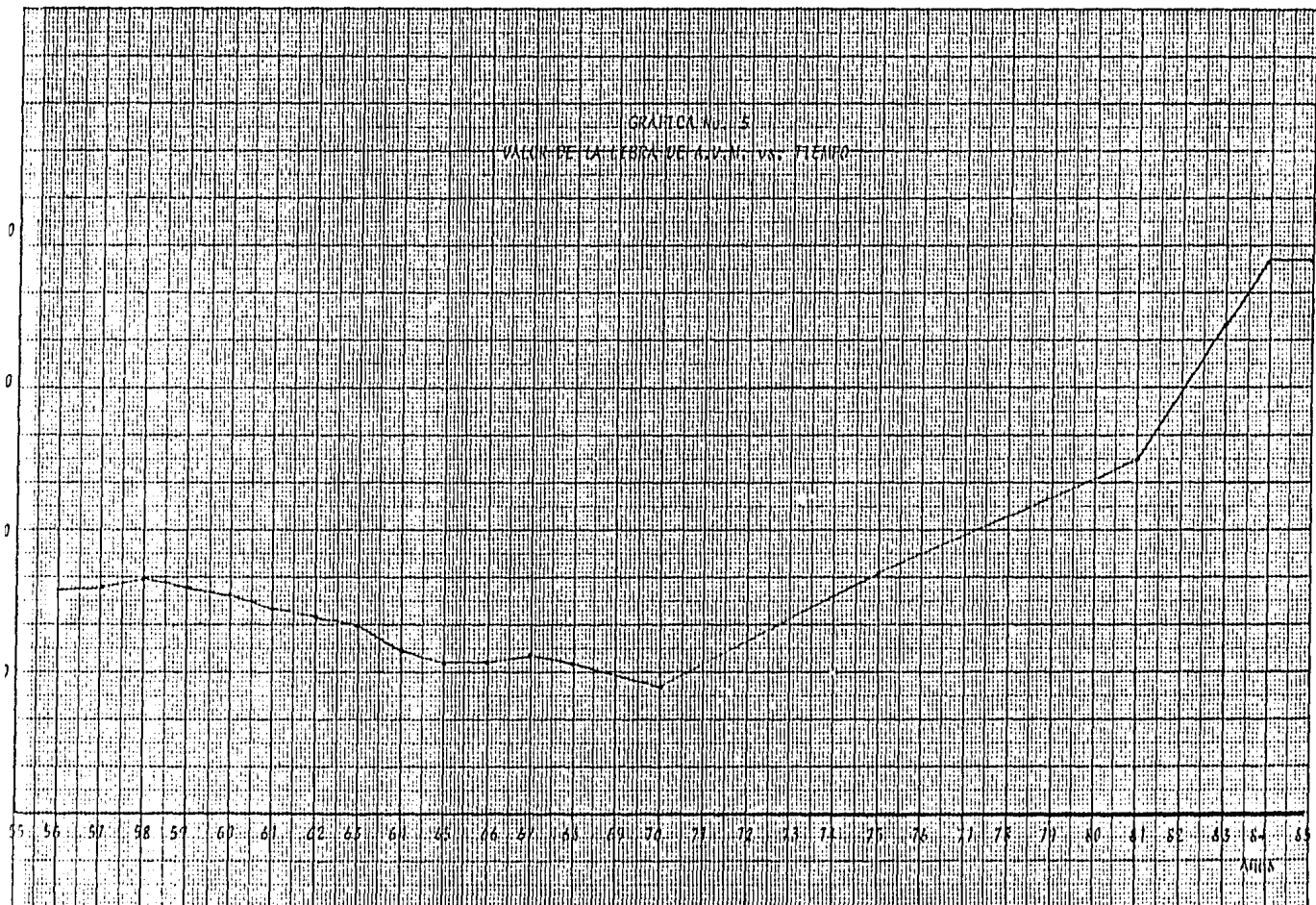
100

55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81

AÑOS



GRAFICA N. 5  
VARIACION DE LA TEMPERATURA DE A. V. M. VA. FLEAHO





GRAFICA No. 2  
VALOR DE LA PRODUCCION VS. TIEMPO

