22104

CATALOGADO

CONSEJO FEDERAL DE INVERSIONES
BIBLIOTECA
Dr. Manuel
Belgrano

ASPECTOS TECNICOS DEL ESTUDIO DE MERCADO DE BUTANOL, ACETONA Y ALCOHOL ETILICO

0
H.2227
P15
I

Lic. J. Peirolo

Agosto 1977

INDICE

Introducción.....pag.1

Generalidades.....pag.12

ACETONA.....pag.21
1.- Características del producto.....pag.22
Propiedades físicas.....pag.22
Propiedades como solvente.....pag.23
2.- Usos
2.1.- Usos directos.....pag.24
2.2.- Usos indirectos.....pag.25

3.- Normas o nivel de calidad a que se ajusta o debe ajustarse.....pag.27
4.- Diversos métodos de obtención.....pag.28
5.- Productos sustitutivos.....pag.36
6.- Proceso y licencia utilizados por los principales oferentes.....pag.37
7.- Planes de expansión. Características técnicas.....pag.38

ETANOL.....pag.39
1.- Características del producto.....pag.40
Propiedades físicas.....pag.40
Propiedades como solvente.....pag.42
2.- Usos.....pag.43
2.1.- Usos directos.....pag.43
2.2.- Usos indirectos.....pag.44

3.- Normas o nivel de calidad a que se ajusta o debe ajustarse.....pag.49
4.- Diversos métodos de obtención.....pag.50
5.- Productos sustitutivos.....pag.54
6.- Proceso y licencia utilizados por los principales oferentes.....pag.55

N-BUTANOL.....pag.56

1.- Características del producto.....pag.57
Propiedades físicas.....pag.57
Propiedades como solvente.....pag.58
2.- Usos.....pag.59
2.1.- Usos directos.....pag.59
2.2.- Usos indirectos.....pag.59

3.- Normas o nivel de calidad a que se ajusta o debe ajustarse.....pag.62
4.- Diversos métodos de obtención.....pag.63
5.- Productos sustitutivos.....pag.68
6.- Proceso y licencia utilizados por los principales oferentes.....pag.69

ACETATO DE ETILO.....pag.70
1.- Características del producto.....pag.71
Propiedades físicas.....pag.71
Propiedades como solvente.....pag.71
2.- Usos.....pag.73
2.1.- Usos directos.....pag.73
2.2.- Usos indirectos.....pag.73

3.- Normas o nivel de calidad a que se ajusta o debe ajustarse.....pag.74
4.- Diversos métodos de obtención.....pag.75
5.- Productos sustitutivos.....pag.76
Metil etil cetona.....pag.76
6.- Proceso y licencia utilizados por los principales oferentes.....pag.80

ACETATO DE BUTILO.....pag.81
1.- Características del producto.....pag.82
Propiedades físicas.....pag.82
Propiedades como solvente.....pag.82
2.- Usos.....pag.84
2.1.- Usos directos.....pag.84
2.2.- Usos indirectos.....pag.84

3.- Norma o nivel de calidad a que se ajusta o debe ajustarse.....pag.85
4.- Diversos métodos de obtención.....pag.86

5.- Productos sustitutivos.....pag.87
Acetato de isobutilo.....pag.87
Metil isobutil cetona.....pag.89

6.- Proceso y licencia utilizados por los principales oferentes.....pag.92

BIBLIOGRAFIA.....pag.93

ANEXO: Normas I.R.A.M.

INTRODUCCION

Los solventes industriales son productos de distinta composición química utilizados habitualmente como solventes y diluyentes en la fabricación de pinturas, thinners, desengrasantes para la industria metalúrgica, pesticidas emulsionables, aditivos para la industria petrolera y otros usos variados.

Se los puede clasificar en dos tipos principales: aquellos que tienen hidrógeno unido a un oxígeno o a un hidrógeno y por lo tanto son capaces de realizar uniones hidrógeno, se denominan solventes próticos; los que carecen de hidrógeno unido a oxígeno o nitrógeno se llaman solventes aproticos. Cada clase puede subdividirse de acuerdo a la constante dieléctrica. Las constantes dieléctricas de los líquidos a temperatura ambiente (20 - 25ºc.) caen en el rango de 2 a 115. Los solventes que tienen constantes dieléctricas por debajo de 10 se los denomina arbitrariamente solventes de baja constante dieléctrica y aquellos con constantes dieléctricas por encima de 20 se llaman solventes de alta constante dieléctrica.

Otra clasificación, más generalmente utilizada consiste en clasificarlos en cuatro grandes grupos:

1º.- Solventes hidrocarbonados
2º.- Solventes halogenados
3º.- Solventes nitrogenados
4º.- Solventes oxigenados

SOLVENTES HIDROCARBONADOS:

Alemania fue el primer país en reconocer en el año 1846 al alquitrán de hulla como material de uso en los techos, e Inglaterra po-

////////

co después demostró la efectividad de la nafta de alquitrán de hulla como un solvente para el caucho. El petróleo constituyó la segunda, y finalmente, más importante fuente de solventes.

Los productos del petróleo refinado son todos hidrocarburos puros, esto es, están compuestos únicamente de carbono e hidrógeno y nos referiremos a ellos como solventes alifáticos. Los productos del alquitrán de hulla son denominados aromáticos. Esta clasificación sirvió desde un principio para distinguir las dos fuentes de solventes hidrocarbonados.

Las parafinas son hidrocarburos saturados de cadena abierta y entre ellas podemos mencionar, por ejemplo, el isobutano, el 2-metilpentano, el 2,2-dimetilpentano, etc. y son buenos solventes para el caucho natural.

Los naftenos o cicloparafinas son cadenas cerradas de hidrocarburos saturados. Ejemplos de éstos son el ciclo pentano, el metil-ciclo-pentano y el ciclo-hexano. Aunque ellos se asemejan a las parafinas, sus características de solvencia están ubicadas entre las parafinas y los solventes aromáticos. Las olefinas son una clase de compuestos no saturados que pueden ser parafinas, naftenos o aromáticos en los cuales el hidrógeno ha sido removido. Generalmente, su estado de no saturación los vuelve inestables, y es por ello que son solventes indeseados en muchas industrias, en tanto que han sido muy útiles en otras.

La industria del petróleo ofrece una línea de naftas que varían desde productos extremadamente volátiles y que evaporan en un tiempo menor que el que tarda la acetona, hasta productos de alto punto de ebullición y que evaporan más lentamente que la turpentina. Esas naftas también ofrecen una amplia selección en volatilidad, solvencia y pureza. El thinner inodoro es, en este campo, un descubrimiento reciente y este tipo de nafta es elaborada sintéticamente por alquilación catalítica. Estos thinners son hidrocarburos parafínicos de cadena ramificada, de poco olor y solvencia relativamente pobre.

Los compuestos aromáticos son hidrocarburos no saturados que tie-

nen un anillo de 6 carbonos (benceno) en su estructtra, y son los solventes más poderosos en la familia de los hidrocarburos. Ellos son, verdaderos solventes para muchas resinas naturales y sintéticas, cauchos sintéticos y grandes polímeros.

Los aromáticos alquilados son elaborados a partir del petróleo crudo por el proceso de cracking, reordenamiento y ciclado de moléculas de cadenas alifáticas rectas en estructuras cíclicas. Crudos que contienen naftenos (esto es, anillos de estructura saturada) pueden ser deshidrogenados catalíticamente en compuestos aromáticos. Ambos tratamientos dan por resultado la formación de benceno, tolueno, xileno y naftas de petróleo de alta solvencia.

Los solventes hidrocarbonados son fabricados por la myoría de las empresas petroleras instaladas en el país y comercializados por Yacimientos Petrolíferos Fiscales.

Los solventes aromáticos son producidos y comercializados actualmente por P.A.S.A. S.A., Petroquímica General Mosconi y La Dirección General de Fabricaciones Militares.

SOLVENTES HALOGENADOS:

Los halógenos son una notable familia de elementos, señalados por su gran actividad química y la propiedad exclusiva de haber servido como instrumentos de valoración en la ciencia química de avanzada, y agregando puntos de mira sin antecedentes en el campo de los solventes. Estabilidad, no inflamabilidad, y un vasto rango de solvencias, son unas pocas características que se establecen a partir de su aplicación.

El término halógeno es aplicable a cinco elementos: flúor, cloro, bromo, Iodo y el astatio, recientemente descubierto.

Berzelius, los llamó halógenos a partir de una palabra griega

que implica "productor de sal" a causa de la similitud de sus sales sódicas con la sal del mar. Estos elementos y sus compuestos se asemejan uno a otro en su comportamiento químico en general. Con relación a sus pesos atómicos, ellos muestran una transición gradual en sus propiedades físicas. Por ello a medida que el peso atómico aumenta, encontramos que el flúor y el cloro son gases, el bromo un líquido y el iodo un sólido.

La excepcional característica de solvente de los compuestos fluorados abren grandes posibilidades en el campo de la extracción por solventes.

Los solventes halogenados son fabricados en el país por Electroclor S.A. e Indupa S.A.-

SOLVENTES NITROGENADOS:

a.- Nitroparafinas:

Esta clase de compuestos introducidos en escala comercial hace unos quince años, fueron preparados originalmente por Víctor Meyer en 1872.

Ellos permanecieron como curiosidades de laboratorio por muchos años. Las nitroparafinas son compuestos alifáticos saturados elaborados por la reacción de hidrocarburos de petróleo con ácido nítrico. Las nitroparafinas de pocos carbonos como el nitrometano, nitroetano, 1-nitropropano y 2-nitropropano son incoloras, líquidas, no higroscópicas y con un suave olor.

Las nitroparafinas son de punto de ebullición medio, tienen alto poder disolvente y baja velocidad de evaporación. Su solubilidad mutua con el agua es muy baja. De todas maneras, ellas disuelven un vasto rango de sustancias, como los aceites y las esencias de tintas solubles, cebos, ceras, nitrocelulosa, resinas y resinas de acetato de cloruro de vinilo.

Luego de mezclar a estos solventes con un 20% o más de alcohol,

disuelven el acetato de celulosa, el acetopropionato de celulosa, y el acetobutirato. Las nitroparafinas son usadas como solventes para la nitrocelulosa, éteres de celulosa, éteres mixtos de celulosa, copolímeros de resinas vinílicas, y algunos tipos de cauchos sintéticos, como el " Hycar OR". Ellas también son usadas en removedores de pinturas y barnices por su solvencia selectiva.

b.- Aminas:

Las aminas alcanzaron importancia comercial solamente en el espacio de las dos últimas décadas, aunque la monoetanolamina, dietanolamina, y la trietanolamina fueron conocidas desde 1862, cuando las hubo elaborado Wurtz. Estos compuestos, que son derivados del amoníaco con radicales orgánicos ocupando el lugar del hidrógeno, parecen tener toda la versatilidad de los compuestos oxigenados. La semejanza de estas dos clases de compuestos aparecen en el siguiente orden: Las aminas primarias son parecidas a los alcoholes, las aminas secundarias a los éteres, las iminas tanto a los aldehidos como a los óxidos, y las diaminas a los glicoles. Las aminas son, sin embargo, generalmente más higroscópicas, más solubles en agua, y tienen puntos de ebullición menores que el de los alcoholes. Como ellas neutralizan ácidos para formar sales, las aminas son empleadas como inhibidores de corrosión en medio acuoso.

Los usos de las aminas aumentaron extensivamente. Ellas se usan en la fabricación de nuevos emulsificantes de aceites para cortar metales (aceites para fresar, aceites para corte), cosmética, insecticidas, lustres, ablandadores textiles, detergentes, tinturas, productos de caucho, farmacéuticos, y compuestos fotográficos. Otro uso importante es la purificación de gases en donde las aminas se conducen como neutralizadores de ácido.

SOLVENTES OXIGENADOS:

Los más comunmente usados son los siguientes: Alcoholes mono-

hídroxilas, alcoholes polihídroxilados, éteres, cetonas, ésteres, éteres glicólicos, aldehidos, ácidos, fenoles, etc.-

A continuación procederemos a hablar sobre algunos de ellos:

a.- Alcoholes monohidroxilados:

Los alcoholes, una de las clases más importantes de los solventes industriales, están caracterizados por la presencia de un grupo oxhidrilo (-OH). Los alcoholes monohidroxilados saturados son los que tienen mayor uso como solventes. De todos modos, éstos comprenden solamente una parte de una larga familia de alcoholes descendientes de los hidrocarburos alifáticos, sean saturados o no saturados. Los alcoholes están formados por el reemplazo de uno o más átomos de hidrógeno con uno o más grupos hidroxilos monovalentes, estando cada uno ligado a un átomo de carbono diferente. Los alcoholes monohidroxilados, que contienen un grupo hidroxilo, son conocidos simplemente como alcoholes; los alcoholes dihidroxilados tienen dos grupos hidroxilos, y son conocidos como glicoles; los alcoholes trihidroxilados tienen tres grupos hidroxilos y se denominan gliceroles o polioles. Hay también alcoholes tetrahidroxilados, pentahidroxilados y hexahidroxilados con el número correspondiente de grupos hidroxilos. El término polihidroxilados es aplicado a alcoholes que tienen tres o más grupos y hidroxílicos. Los alcoholes son clasificados además en tres grupos, primarios, secundarios y terciarios, de acuerdo con la naturaleza del radical derivado del hidrocarburo, y la posición del grupo hidroxilo en la molécula.

Los alcoholes son primarios cuando contienen el grupo $-CH_2OH$ unido a un radical, con la excepción del metanol, en el cual está unido a un hidrógeno. En la oxidación ellos se convierten primeramente en aldehidos y finalmente en ácidos que contienen el mismo número de átomos de carbono que el que estaba presente en el alcohol. La fórmula general para alcoholes primarios sería RCH_2OH en la cual el R se refiere al grupo alquílico. Los alcoholes son secundarios cuando contienen el grupo =CHOH unido a dos radicales. En la oxidación ellos forman cetonas que tienen radicales alquílicos iguales o diferentes.

Una posterior oxidación produce un ácido compuesto por menos átomos de carbono que los que había en el alcohol. La fórmula de este grupo de alcoholes es RR'CHOH. Los alcoholes son terciarios cuando contienen al grupo ≡COH unido a tres radicales. Una oxidación de ellos los descompone y da como resultado compuestos que contienen menos átomos de carbono que los presentes en el alcohol. La fórmula general para éstos es RR'R"COH.

Cuando los alcoholes son mezclados con un verdadero solvente de los derivados de celulosa, ellos son activados hasta un grado en el cual adquieren también propiedades solventes para estos derivados. Pero el grado de esta activación varía considerablemente. Esta importante propiedad ubica a los alcoholes entre los diluyentes de los derivados de la celulosa, y sus poderes disolventes para con estos derivados aumentan con el aumento en el peso molecular dentro de la serie homóloga. El agregado de un hidrocarburo aromático aumenta su solvencia para la etil y bencilcelulosa. Ellos también tolerarán el agregado de ciertas cantidades de nosolventes. Un agregado de alcohol a una solución de nitrocelulosa provoca frecuentemente que la solución se vuelva gelatinosa al estar en estado de reposo. De todos modos, al ser agitada, volverá a su estado fluído. Este fenómeno de gelatinizado y fluidez es conocido como tixotropía. Puesto que las velocidades de evaporación de los alcoholes son generalmente menores que las de otros solventes de igual punto de ebullición, ellos permanecen obviamente por detrás de los solventes más rápidamente evaporados, y ésto dificulta el equilibrio de la solución.

Entre los productores de alcoholes monohidroxilados hemos de mencionar a las siguientes empresas:
Guillermo Padilla Ltda. S.A., Compañía Casco S.A., Atanor S.A.M., Hiram Walker and Sons, Rhodia S.A., Carboclor Industrias Químicas S.A., Saipa S.A., Carmal S.A., y diversos ingenios azucareros.

b.- <u>Alcoholes polihidroxilados</u>:

Los alcoholes polihidroxilados sólo han ocupado re-

cientemente un lugar prominente entre los solventes industriales y productos químicos. Se definen como derivados de hidrocarburos alifáticos sean éstos saturados o no saturados y se formen por el reemplazo de dos o más átomos de hidrógeno por dos o más grupos de hidroxilo monovalente, cada uno unido a un diferente átomo de carbono.

Los alcoholes dihidroxilados, con dos hidroxilos en su estructura molecular, son conocidos como glicoles; los alcoholes trihidroxilados, con tres hidroxilos, incluyen al glicerol y al 1, 2, 6 hexano-triol; los alcoholes tetrahidroxilados, con cuatro hidroxilos están representados por el eritritol y el pentaeritritol; los alcoholes pentahidroxilados contienen cinco hidroxilos y los ejemplos más conocidos son el arabitol y el xilitol; finalmente, los alcoholes hexahidroxilados con seis hidroxilos, dan lugar a una clase de azúcares conocidos como hexosas de las cuales los alcoholes pueden ser obtenidos por reducción. Ejemplos de estos alcoholes son el manitol, el dulcitol y el sorbitol.

Los alcoholes polihidroxilados superiores son generalmente compuestos cristalinos, dulces, solubles en agua y con una similitud innegable a los azúcares.

Los glicoles inferiores son solventes selectivos para tinturas, resinas sintéticas como las fenólicas, acroleina y tipos gliceril ftalato; aceites esenciales, y ciertos cauchos y resinas naturales. Los glicoles son solventes para las lacas de piroxilina, y para los extractos saboreantes y drogas. A medida que aumenta el peso molecular, la solubilidad de los alcoholes polihidroxilados en agua disminuye, como ocurre en los compuestos orgánicos.

El glicerol es un buen solvente para la cola, la gelatina, las tinturas anilínicas, y los extractos saboreantes. Es un solvente para las drogas, las vitaminas, las hormonas y es usado en la extracción de la pepsina, antibióticos, perfumes a partir de flores, etc.- El glicerol es un solvente para sustancias medicinales tales como el iodo, el bromo, el tanino, los alcaloides, el timol, el fenol, el cloruro mercúrico, el ácido bórico, alcalis y otros compuestos.

c.- Esteres:

Los ésteres son producidos por la esterificación de un ácido con un alcohol. Las propiedades particulares de los ésteres están, por lo tanto, determinados por el alcohol que los formó. Los ésteres son buenos solventes para los revestimientos de superficies.

d.- Eteres:

Los éteres tienen fórmula típica R-O-R, indicando con ello que están formados por grupos de hidrocarburos unidos entre sí por un átomo de oxígeno. Ellos son elaborados a partir de dos moléculas del alcohol correspondiente con eliminación de una molécula de agua. Comparados con los alcoholes, los éteres están caracterizados por su mayor volatilidad, por su menor solubilidad en agua, y por tener mayor poder solvente para con los aceites, sebos y grasas. Los éteres son muy usados con propósitos de extracción. Las mezclas de los éteres alquílicos menores con alcoholes dan como resultado solventes eficientes para los ésteres de la celulosa. Los denominados epóxidos (éteres cíclicos) difieren de los otros éteres, que son químicamente inertes, por ser muy activos a causa de sus anillos de tres miembros.

Puesto que los epóxidos reaccionan con el átomo de hidrógeno lábil del agua, de los alcoholes, de las aminas y sustancias similares, ellos forman un vasto rango de compuestos industrialmente importantes.

e.- Cetonas:

Las cetonas han comenzado a ser solventes importantes como resultado del crecimiento del rayón acetato y de los revestimientos.

Aún cuando las posibilidades químicas del grupo carbonilo en las cetonas fue descubierto originalmente en 1844 por Williamson, la acetona y la metiletilcetona fueron hasta hace poco las únicas cetonas elaboradas en gran escala. De todos modos, desde 1936 el número de cetonas asequibles comercialmente se ha

vuelto bastante amplio, ofreciendo ventajosas propiedades solventes a los recubrimientos protectivos, plásticos, e industrias del rayón.

Las cetonas son solventes estables que tienen altas razones de dilución para con diluyentes hidrocarbonados. Ellas son en un todo miscibles con la mayoría de los solventes de lacas y diluyentes, y su compatibilidad con los ingredientes de las lacas les dan a éstas una buena resistencia al coloreo.

Generalmente, las cetonas son buenos solventes para los ésteres y éteres de la nitrocelulosa y muchas resinas sintéticas y naturales. Se encuentra que la viscosidad de las soluciones de resinas aumentan proporcionalmente con el aumento del peso molecular de la cetona en la serie homóloga. Las cetonas cíclicas son excelentes solventes de resinas. Recientemente las cetonas han recibido mayor atención en la elaboración de resinas vinílicas. Cuando son usadas en soluciones de copolímeros de resinas vinílicas, la viscosidad no aumenta aún cuando las soluciones estén altamente diluídas con no-diluyentes.

Actualmente, producen cetonas en el país las siguientes firmas: Carboclor S.A., Carmal S.A., Saipa S.A.-

f.- <u>Eteres glicólicos</u>:

Los éteres glicólicos como los "Cellosolves", "Carbitoles", y los "Dowanols"son líquidos, incoloros, de suave olor. Ellos son miscibles con la mayoría de los líquidos y deben esta amplia solubilidad a la presencia de los grupos hidroxilo, éter y alquilo. En general estos compuestos son más volátiles que los monoéteres que tienen un punto de ebullición semejante. Ellos son generalmente solubles en agua a temperatura ambiente y permanecen completamente solubles por encima de sus puntos de ebullición, pero la solubilidad del agua en este solvente, por otro lado, disminuye a medida que la temperatura aumenta. Muchos líquidos orgánicos son solubles en todas proporciones en estos solventes.

Estos solventes son usados en fluidos hidráulicos de freno,

en la nitrocelulosa y resinas sintéticas, tintas de imprenta, tintas para escribir, y en soluciones distintas. Ellos mejoran las cualidades de penetración en la remoción de herrumbres, en la composición de detergentes y la remoción de carbón. Son condicionantes de emulsión en los aceites solubles usados en la industria textil y en las industrias, fabricadoras de cuero y metales. Los éteres glicólicos han sido también utilizados en los agentes desengrasantes, jabones de limpieza secos, fluidos para manchas, tinturas, baños de hilandería y baños de mercerizado.

g.- Acidos:

Los ácidos grasos son así denominados a causa de que ellos se encuentran naturalmente en animales grasos. Su fuente original provocó el uso de los nombres mediante los cuales son conocidos: el ácido fórmico, de las hormigas rojas; el ácido butírico, de la manteca; el ácido caproico, de la cabra. Recientemente, éstos y muchos otros han sido producidos comercialmente por procesos sintéticos. Generalmente, los ácidos inferiores tienen un olor pronunciado y son solubles sin reservas en agua, pero a medida que ascendemos en la serie, ellos adquieren las características de los hidrocarburos con el correspondiente decrecimiento en su acidez, solubilidad en agua y peso específico. Estos ácidos son principalmente interesantes por sus derivados, formados por el reemplazo del átomo de hidrógeno del grupo carboxilo por metales o radicales alquílicos. Otros derivados de ácido son: los haluros, los anhidridos, los peróxidos y las aminas. Todos ellos son útiles en: lacas, sabores sintéticos, antisépticos, y farmacéuticos.

GENERALIDADES

Un solvente puede ser definido como una sustancia por medio de la cual un sólido puede ser llevado a un estado fluido. Las características más importantes para ser consideradas son: Poder disolvente - Razón de dilución, velocidad de evaporación, estabilidad, resistencia al coloreo, viscosidad, toxicidad, olor,

A continuación procederemos a hablar sobre ellas:

1.- Poder disolvente - Razón de dilución:

La habilidad de un solvente para mantener a la nitrocelulosa en solución cuando es diluido con un no-solvente es generalmente denominado poder disolvente para la nitrocelulosa. La medida del poder disolvente de un solvente se expresa generalmente en términos de tolerancia o razón de dilución. La razón de dilución es un número empírico y representa la cantidad máxima de un diluyente o no-solvente que puede ser agregada a una solución particular hasta provocar turbidez persistente.

Al evaluar la potencia disolvente se han de considerar varios factores:

a) La estructura química del disolvente: Esta estructura desempeña un papel de importancia en la potencia disolvente.
b) La velocidad con que se efectúa la solución: cuanto menor sea el tiempo necesario, tanto mejor será el disolvente.
c) La viscosidad de la solución final: usualmente, cuanto menor sea la viscosidad de la solución, tanto mayor será la potencia disolvente.
d) La estabilidad de la solución: al reposar, algunas soluciones tienden a depositar materia insoluble. A menudo, un buen disolvente lo retrasará o evitará.
e) La concentración mínima posible de la materia soluble en el disolvente que se pueda obtener: Al diluir excesivamente las soluciones con el disolvente se

////////

presenta a veces la precipitación. Cuanto mayor sea la dilución admisible sin precipitación, tanto mejor será la potencia del disolvente.

f) La tolerancia del disolvente para con los no-solventes: Cuanto mayor sea la cantidad de no-solvente que se pueda añadir a la solución de la materia, tanto mejor será la potencia disolvente del producto. Este es un punto importante en el caso de que el disolvente sea caro y que se pueda abaratar con la adición de diluyente.

g) El disolvente puede formar parte de una mezcla disolvente: Son muchas las mezclas que forman disolventes extremadamente potentes, incluso de mayor intensidad que cualquiera de sus componentes aislados.

h) La temperatura necesaria para llevar a cabo la solución y la sensibilidad de la solución resultante a las fluctuaciones de temperatura: La reducción de la temperatura puede producir la precipitación.

Una solución puede ser definida como una mezcla de dos o más sustancias que tiene en un todo propiedades físicas y químicas uniformes.

El propósito de los solventes es convertir sustancias a una forma conveniente para un uso particular. El importante rol de los solventes se entiende más claramente por el hecho de que muchas sustancias exhiben su mayor uso al estar en solución. Los solventes de lacas, por ejemplo, son seleccionados para producir combinaciones homogéneas y también para impartir las propiedades mecánicas más deseables. Las propiedades físicas de una solución elaborada puede ser regulada a voluntad por la elección adecuada de solventes, de esta manera éstos se adaptan para los usos más variados.

Algunos de los usos más importantes de los solventes corresponden a lacas de todas clases, aceites, pinturas, barnices, lustres, extracción de grasas, limpieza de metales y telas.

Los solventes varían en su poder disolvente, es por ello que la línea de separación entre solventes, solventes latentes, y no-solventes, no pueden con nuestro presente conocimiento ser claramente definida.

De todas maneras podemos mencionar entre los solventes activos a las siguientes sustancias: acetona, acetato de metilo, formiato de etilo, tetrahidrofurano, metiletilcetona, acetato de etilo comercial, acetato de isopropilo, acetato de sec-butanol, metilisobutilcetona, nitrometano, nitroetano, nitropropano, acetato de n-butilo y metil n-butilcetona; entre los solventes latentes a los siguientes alcoholes: etanol, isopropanol, sec-butanol, n-butanol, metilisobutil-carbinol, "Pentasol" y el alcohol amílico secundario; entre los diluyentes mencionaremos a los siguientes productos: nafta alifática, petróleo aromático, tolueno y xileno.

Algunos de los factores que influyen en la solvencia, son las condiciones atmosféricas, la pureza y la asociación molecular. La agregación molecular es la explicación para el incremento, atenuación o disminución del poder disolvente, o más concretamente de la variabilidad de la solvencia. Cualquier sustancia que disuelve a otra es denominada solvente, así tenemos una solución gaseosa, cuando un líquido o un sólido es disuelto en un gas, una solución líquida cuando cualquiera de éstos es disuelto en un líquido, y una solución sólida cuando cualquiera de los mismos es disuelto en un sólido. El mezclado de solventes, diluyentes y thinners, a menudo tiene como resultado un cambio en las propiedades como solvente.

Algunos compuestos clorados mezclados con un alcohol, se transforman en buenos solventes para los ésteres de celulosa. Por otra parte, algunos solventes activos para los ésteres de celulosa pierden algunos de sus poderes disolventes al ser mezclados con hidrocarburos.

Los alcoholes no son solventes activos o verdaderos para la nitrocelulosa como el lactato de etilo y el acetato de n-butilo, los cuales sí, son disolventes activos. El grupo alcohol, de todos modos no puede ser categorizado en no-solventes como el tolueno y la nafta. Cuando un alcohol es agregado a un verdadero solvente, el poder disolvente del último no es reducido, por el contrario, este solvente activo, activa el alcohol en un grado tal que él también pasa a ser solvente. Por esta razón, los alcoholes son asignados como solventes latentes cuyas cualidades de solvente disimulado son descubiertas por el agregado de un sol-

vente activo. La presencia de un solvente latente, incrementa la tolerancia de un solvente activo para un no-solvente. Este grupo de solventes latentes es también denominado extendedores, a causa de que ellos aumentan el volúmen de una mezcla sin disminuir el poder disolvente.

En general, ésteres simples y cetonas activan los alcoholes de modo tal que ellos se transforman en solventes, y sean capaces de tolerar varias proporciones de diluyentes. Esto se debe a la formación de agregados moleculares. Dos tipos de solventes conteniendo ambos un alcohol y un grupo solvente activo, como un éster, éter o cetona, activan el alcohol a un grado menor. Volúmenes unitarios de un solvente activarán solamente a una limitada cantidad de alcohol, indicando que se forman agregados moleculares definidos. Una mezcla, 50% de acetato de n-butilo y 50% alcohol n-butílico no perderá su poder disolvente hasta que el 85 al 95% del volúmen es evaporado, contribuyendo como ulterior evidencia de la validez de la teoría de los agregados moleculares. Los plastificantes que son solventes de alto punto de ebullición, también activan a los alcoholes.

En la teoría de la agregación molecular, altas concentraciones de derivados de la celulosa contienen pocas uniones de valencias secundarias. Consecuentemente, pequeñas cantidades de diluyentes pueden ser toleradas. Esta condición ocurre durante el secado del film. Solventes que contienen hidroxilos muestran una mayor tolerancia para el tolueno que la que tienen los ésteres simples. En el caso de la nafta la condición es invertida. Ellas son de todas maneras, excepciones a este informe, entre los cuales están el lactato de butilo y el butil "Cellosolve", los cuales tienen una tolerancia verdaderamente alta a la nafta. Los ésteres simples tolerarán del 50 al 100% más nafta que lo que toleran materiales como lactato de etilo, éter etílico, etilenglicol, diacetona-alcohol y así siguiendo. Los éteres de glicoles tienen generalmente mayores razones de dilución que las de los ésteres butílicos con respecto al benceno, tolueno, y xileno.

Las soluciones de nitrocelulosa toleran mayores cantidades de no-solventes que las soluciones de acetato de celulosa. El número "poder disolven-

te" es influenciado tanto por la naturaleza del diluyente como por el mezclado de dos o más solventes. Frecuentemente, cuando son mezclados dos o más no-solventes, ellos pueden exhibir las cualidades de un buen solvente, ésto es especialmente verídico cuando uno de los ingredientes es un alcohol. La mezcla solvente éter-alcohol para el colodio es un ejemplo. Otro ejemplo de solubilidad adquirida es la mezcla de acetato de butilo con el alcohol amílico o etílico para las formas menos fuertemente polimerizadas de resinas ftalato glicerílicas.

En muchos casos las propiedades solventes de los ésteres para con las resinas y la nitrocelulosa es aumentada por el agregado de un alcohol. Por otra parte, cuando se mezclan solventes activos para los ésteres de la celulosa con hidrocarburos alifáticos o aromáticos, disminuye el poder disolvente de estos solventes activos.

Estos hechos dan a luz razones por las cuales muchos de los solventes del viejo tipo han sido valorados por sus impurezas. Por ejemplo, la metil acetona, hecha a partir de la destilación de la madera, tiene propiedades solventes particularmente apreciables. Actualmente, él es un solvente mezcla el cual consiste de metanol, acetona, ésteres, y cetonas superiores. Esta mezcla tiene ciertas propiedades deseables no obtenidas por ninguno de sus ingredientes que la componen cuando son usados separadamente. Por ésta razón la "Metil-acetona sintética" es elaborada a efectos de parecércele.

2.- Velocidad de evaporación:

La velocidad de evaporación de los solventes activos, de los alcoholes, de los diluyentes y de sus combinaciones es un criterio importante para la elaboración de lacas. Experiencias en la determinación de velocidades de evaporación muestran que los puntos de ebullición de los solventes no pueden ser considerados como guías seguras; ni tampoco que pueda predecirse la velocidad de evaporación de un thinner a partir de las velocidades de sus componentes individuales, a causa de que la formación de mezclas de evaporación constante y de complejos moleculares pueden ejercer un considerable efecto en la pre-

sión de vapor de la mezcla. Es, por tanto, necesario efectuar determinaciones experimentales de velocidades de evaporación de cada "thinner" para obtener datos dignos de confianza.

Los líquidos varían en su velocidad de evaporación. Naturalmente, en la mezcla de líquidos, algunos evaporan más rápidamente que otros, por ejemplo, si el solvente constituyente de una laca evapora más rápidamente que el diluyente, el límite de tolerancia de la mezcla residual es excedido y ocurre el congelamiento o la precipitación. A medida que va transcurriendo la evaporación, tienen lugar reacciones moleculares gigantes. Un vasto número de moléculas cambian de lugar a medida que se forman nuevos agregados. Algunas son reemplazadas y otras repelidas, causando inmiscibilidad, precipitación, coloreado o uno o más defectos de muchas lacas. Se desprende que las razones de dilución no indican tolerancia durante el cambio del balance solvente-no solvente que ocurre durante el secado.

Solventes con velocidades de evaporación relativa mayores que 3,0 (tomando como referencia la velocidad de evaporación del acetato de n-butilo=1) son clasificados generalmente como solventes de rápida evaporación. Entre ellos podemos mencionar a los siguientes: acetona, acetato de etilo, metil-etil-cetona y acetato de isopropilo. Se consideran solventes de evaporación media a aquellos en los que el 100% del peso es evaporado entre 200 seg. y 700 seg.- Podemos incluir a los siguientes: acetato de n-propilo, acetato de sec-butilo, metil-isobutil-cetona, etanol, isopropanol, acetato de isobutilo, acetato de n-butilo, n-propanol y sec-butanol. En los solventes de evaporación lenta, el 100% es evaporado en más de 700 seg.- Ejemplos de éstos son: acetato de amilo, isobutanol, n-butanol, "Cellosolve", metil-isobutil-carbinol, ciclohexanona, di-isobutil-cetona, acetato de "Cellosolve" y diacetona alcohol.

3.- <u>Estabilidad</u>:

La estabilidad de la solución al reposar y la resistencia a la

precipitación con dilución excesiva están relacionadas entre sí. Las soluciones de las resinas sintéticas, en particular, se habrán de mantener en observación durante varios días antes de tomar una decisión sobre la bondad del disolvente, pues, a veces, la solución se puede enturbiar o separarse en dos capas. Los hidrocarburos dorados, como grupo, muestran probablemente una estabilidad mayor que cualquier otro grupo de disolventes.

Las lacas, particularmente aquellas que contienen pigmentos, a menudo tienden a corroer sus recipientes durante el almacenamiento. Esto ha sido atribuido por muchos manufactureros a trazas de ácidos que pueden estar presentes en los ésteres solventes antes de su uso, o bien, formados por hidrólisis de los ésteres luego de su incorporación. Por otra parte, las cetonas, son excepcionalmente estables.

4.- Resistencia al coloreo ("Blush resistance"):

Tres tipos de coloreo pueden encontrarse en las lacas de nitrocelulosa, provocados por la humedad, los hidrocarburos y las resinas. En general, el término resistencia al color se refiere a la resistencia al coloreado por humedad debido a que este tipo, es el que se encuentra con mayor frecuencia. El color por humedad, es causado por el depósito y la retención de cantidades indeseables de agua durante la aplicación y secado de un film de lacas. Otros factores como la temperatura y la aplicación técnica tienen algún efecto en este tipo de coloreado; sin embargo, la humedad relativa de la atmósfera es el factor más importante, y en vista del pronunciado efecto que tiene la humedad en el coloreado de las soluciones de laca de nitrocelulosa, es posible, manteniendo otros factores constantes, usar a la humedad como un criterio para clasificar a los solventes activos con referencia a sus tendencias al coloreo.

Los valores de resistencia al coloreo se expresan en términos de porcentaje de humedad relativa y se obtienen promediando las mayores humedades

que pueden dar un film claro y las de menor humedad en las cuales ocurre el coloreo incipiente.

Comparando tablas se ve que, en general, una rápida velocidad de evaporación significa pobre resistencia al coloreo debido probablemente al efecto del enfriamiento y subsecuente precipitación de la humedad. Aunque los solventes de bajo punto de ebullición no exhiben particularmente buena resistencia al coloreo, ellos pueden ser incorporados en proporciones considerables en la formulación completa de una laca, sin reducir marcadamente la resistencia al coloreo, puesto que los otros componentes principales como los diluyentes y los solventes activos de puntos de ebullición medio, promueven las cualidades de buena resistencia a la humedad. Los alcoholes son agregados a las lacas para mejorar el fluir y prevenir el coloreado.

5.- Viscosidad:

En una serie homóloga de solventes, como en los ésteres acéticos de los alcoholes alifáticos saturados, el aumento de la viscosidad corresponde con el aumento en el peso molecular del solvente.

El contenido de sólidos en una laca está generalmente limitado por la viscosidad máxima permisible para una aplicación determinada. En general, de los materiales sólidos usados en las lacas, la nitrocelulosa tiene el efecto más notable en la viscosidad a medida que su concentración aumenta. Por esta razón, los solventes que producen soluciones de menor viscosidad para una concentración dada de nitrocelulosa tienen una definida ventaja para el fabricante. En primer lugar, los solventes que contribuyen con baja viscosidad son requeridos en cantidades menores en el mezclado para una viscosidad dada. En segundo lugar, con la evolución hacia lacas de grandes sólidos, estos solventes son particularmente convenientes puesto que pueden obtenerse altas concentraciones de sólidos en un rango de viscosidades de trabajo adecuadas. Así, es posible reducir con bastante frecuencia el número de barnizados de recubrimiento necesarios para obtener el espe-

sor de film deseado. Como resultado disminuyen los costos de aplicación. Finalmente, solventes que brindan soluciones de nitrocelulosa de baja viscosidad, permiten la formulación de lacas de adecuado rango de viscosidades de trabajo y que contienen una mayor cantidad de diluyente. Aunque la elección de un solvente activo es una de las consideraciones singulares más importantes en la obtención de lacas de baja viscosidad, hay otros factores, particularmente el grado de nitrocelulosa, el tipo y concentración de la resina y la naturaleza y concentración del diluyente influyen en la viscosidad de la solución.

6.- Toxicidad:

Durrans afirma que la acción narcótica de la acetona es más rápida que la del alcohol metílico. Sin embargo, este último es mucho más tóxico. Sklianskoya, Urieva y Mashbitz, comparando las toxicidades relativas de los dos solventes, han observado que aún cuando el alcohol metílico es más tóxico en concentraciones bajas, la acetona lo es más, cuando las concentraciones son altas. La acetona se puede beber en dosis pequeñas, aparentemente sin que se produzcan efectos perjudiciales, en cambio, la exposición a sus vapores produce dolor de cabeza, irritación de nariz y garganta e intoxicación. La metil-etil-cetona irrita los ojos, nariz y garganta. Los ésteres del tipo acetato, en general, no poseen la toxicidad que muestran algunos de los solventes anteriores.

7.- Olor:

Los olores característicos de los derivados ciclohexílicos, algo censurables, son la causa probable de su limitada popularidad.

ACETONA

(Dimetil cetona; Metilacetilo; 2 Propanona)

$CH_3-CO-CH_3$

1.- CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO

La acetona es un líquido descolorido, límpido, móvil, higroscópico e inflamable que tiene un olor parecido a la menta. Fue obtenida originalmente por la destilación destructiva de la madera y el rendimiento fue aumentado posteriormente por la conversión del ácido acético del destilado acuoso a acetato de calcio, el cual fue luego sometido a una destilación seca. La acetona ha sido también elaborada por pirólisis catalítica del ácido acético pasando a través de tubos calentados. La acetona, la metil etil cetona y algunas cetonas superiores son ahora elaboradas por deshidrogenación de los alcoholes derivados de las correspondientes olefinas.

Propiedades físicas:

Punto de ebullición a 760 mm.	56,1ºC.
Coeficiente de expansión	0,00080 por ºF.
Color	Blanco agua
Velocidad de evaporación relativa (n-butil-acetato = 1,00)	7,7
Punto de inflamación	-16º C.
Punto de congelación	-94,6º C.
Calor latente de vaporización	124,5 Cal/gr.
Solubilidad en agua a 20º C.	Completa
Densidad relativa a 20/20º C.	0,790 - 0,793
Calor específico a 20º C.	0,51 Cal/gr.
Indice de refracción a 20º C.	1,3584
Tensión superficial a 20º C.	23,7 dyn/cm
Peso por galón a 20º C.	6,59 lbs.
Acidez (como ácido acético)	0,002% en peso,máx.
Pureza	99% mín.
Conductividad elétrica a 25º C.	6×10^{-8} ohms recíp.
Límites de explosión	2,15 - 13,0%
Calor de combustión	427 Cal/mol.
Viscosidad a 25º C.	0,316 cps.
Rango de destilación (A.S.T.M.) a 760 mm.	56,0 - 57,5º C.

////////

Conductividad térmica (líquido a 0º C.)	0,0004228
Punto de combustión	18º C.

Propiedades como solvente:

El acetato de celulosa, el acetato butirato de celulosa, el acetato propionato de celulosa, el nitrato de celulosa, la etil celulosa, el poliestireno, el caucho nitrilo, el acetato de polivinilo, las resinas epoxi y el metacrilato de metilo, son solubles en acetona en una cantidad estimada como suficiente con propósitos técnicos; las soluciones obtenidas son tales que una clarificación por sedimentación, filtrado o centrifugación son practicables sin excesivas pérdidas. El caucho y el caucho clorado no son suficientemente solubles a efectos prácticos, en la acetona. El poliuretano es insoluble en acetona.

2.- USOS

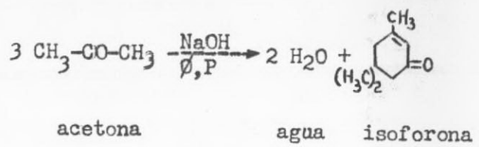
2.1.- Usos directos:

- Solvente para el rayón acetato (uso principal).
- Solvente en la elaboración de pinturas, lacas y barnices.
- Solvente en la elaboración de polvos sin humo.
- Solvente en la elaboración de fotografías y films cinematográficos.
- Como absorbente del acetileno para ser envasado en tanques.
- Solvente en las composiciones para remover pinturas.
- Solvente en la elaboración de productos medicinales.
- Solvente en la elaboración de clorofenilo.
- Solvente en la elaboración de perfumes.
- Para la extracción de aceites esenciales.
- Solvente en la industria de thinners.
- Solvente para copolímeros de cloruro de vinilo-acrilonitrilo.
- Solvente para la piroxilina.
- Desnaturalizante del alcohol etílico.
- Solvente en la fabricación de fibras.

////////

2.2.- Usos Indirectos:

- En la elaboración de la isoforona

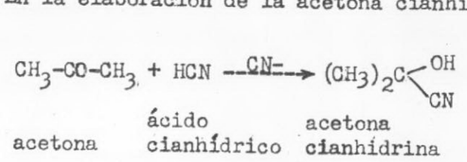


La isoforona es usada como compuesto de partida para la elaboración de otros productos.

La isoforona se usa como solvente para la nitrocelulosa (en la formulación de lacas), las resinas sintéticas y las tintas.

- Trimetil ciclohexanol
  - Acido trimetiladípico
    - Trimetil adiponitrilo → Trimetil hexametilen diamina → Poliamidas
    - Trimetil hexano diol → Poliésteres
- Trimetil ciclohexilamina → Inhibidor de corrosión; Acelerador de vulcanizado; Precursor de isocianato
- Isoforona-nitrilo → Isoforona diamina →
  - Di-isocianatos
  - Epoxiendurecidas

- En la elaboración de la acetona cianhidrina



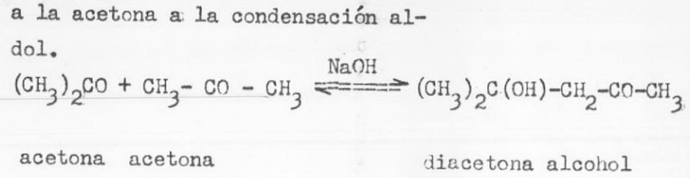
La acetona cianhidrina es usada para elaborar ésteres metacrílicos (por ejemplo: MAM), compuestos de partida para elaborar productos de uso final.

El metacrilato de metilo (MAM) es usado para elaborar acrilatos polialquílicos y polimetacrilato de metilo. Estos ésteres son también copolimerizados con otros monómeros. Por ejemplo: el MAM es copolimerizado con butadieno y estireno para producir un copolímero usado en las pinturas emulsionantes.

- Esteres metacrílicos → Láminas plásticas moldeadas. Polvos de moldeo y extrusión. Revestimiento de superficies. Modificaciones poliéster. Aditivo de aceites

- En la elaboración de la diacetona alcohol

La reacción se produce sometiendo a la acetona a la condensación aldol.



La diacetona alcohol es usada para elaborar los siguientes productos

La diacetona alcohol es usada como solvente en pinturas y lacas nitro-celulósicas; como fluido de freno, puesto que entre otras propiedades es miscible con aceite castor y no afecta al caucho.

- Hexilenglicol
- Oxido de mesitilo →
  - Metil isobutil cetona (MIK) → Solvente para: ésteres y éteres de celulosa, aceites, gomas, resinas. Agente de flotación de minerales. Removedor de pinturas y barnices. Repelente de insectos
  - Metil isobutil carbinol (MIC) → Solvente para: celulosa, resinas, aceites, materias colorantes. Procesos de extracción (uranio). Síntesis orgánica. Desnaturalizante para alcohol
    - Espuma de flotación
    - Síntesis orgánica
    - Solvente para: ésteres y éteres de celulosa, aceites, gomas y resinas

- En la elaboración de la cetena

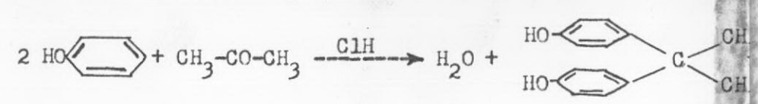
La reacción se produce sometiendo a la acetona a un cracking térmico a 750ºC.-850ºC. La reacción es endotérmica.

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{\emptyset} CH_4 + H_2C{=}C{=}O$$

acetona metano cetena

El anhidrido acético es también usado en la elaboración del acetato propionato de celulosa, del butirato de celulosa, hormonas sexuales sintéticas, ricinoleatos de acetilo, triacetina, fenacetina y otras drogas. Además se lo usa como intermediario de tinturas y en químicos de perfumería. Encuentra pocas aplicaciones en el lugar del ácido sulfúrico en las mezclas nitrantes.

- En la elaboración del bisfenol A (difenilol propano; 4-4'-propilen difenol; 2-2' (p-hidroxifenil) propano)



fenol acetona agua bisfenol A

- En la elaboración del n-fenil-n-isopropil p-fenilendiamina

- En la elaboración del metil butinol, y de allí --> metilbutenol --> isopreno

La cetena es usada como compuesto de partida para elaborar varios productos.

- Ahidrido acético
  - Acetato de celulosa
  - Acetato de vinilo
  - Fibras tri-acetato
  - Aspirina
- Cloruro de acetilo
  - Agente acetilante
  - Materias colorantes
- β-propiolactona --> Acido acrílico
  - Acrilato de butilo
    - Acabado de cueros y textiles
    - Revestimientos industriales
  - Acrilato de etilo
    - Pinturas al látex
    - Revestimiento de papeles
    - Pulidos
    - Revestimiento industrial de superficies
  - Acrilato de metilo
    - Fibras acrílicas
    - Acabado de cueros
  - Otros acrilatos
    - Pinturas al látex
    - Acabado textil
- Dicetena
  - Esteres aceto-acéticos
  - Aceto acetanilida
  - Fenil metil pirazolonas

El bisfenol A tiene los siguientes usos:

- Manufactura de resinas: epoxi, policarbonatadas, fenoxi y polisulfonas
- Antioxidante en fluidos de freno
- Fungicida para textiles y cables tratados con asfalto
- Estabilizante para: resinas de policloruro de vinilo, oxoalcoholes y sus ésteres

3.- NORMAS O NIVEL DE CALIDAD A QUE SE AJUSTA O DEBE AJUSTARSE

- Norma IRAM 21 332. Drogas para análisis.

Alcance de esta norma: esta norma establece las características y métodos de ensayo de la acetona que se emplea como droga analítica. Ver anexo.

////////

CONSEJO FEDERAL DE INVERSIONES
BIBLIOTECA
Dr. Manuel Belgrano

4.- DIVERSOS METODOS DE OBTENCION

La acetona proviene en un 80% de la deshidrogenación del isopropanol. Los otros métodos de obtención son:

- La oxidación del cumeno y el clivaje del hidroperóxido formado en fenol y acetona.
- La oxidación directa de mezclas propano-butano, o más generalmente de una nafta liviana en una gran variedad de compuestos oxigenados, entre ellos la acetona.
- La oxidación directa del propileno por el aire en presencia de un complejo de coordinación según un método análogo al desarrollado para la obtención del aldehido acético a partir del propileno.
- La fermentación.
- Por el pasaje de una mezcla de acetileno y vapor sobre un catalizador.

La acetona se obtenía antiguamente por destilación destructiva del acetato de calcio preparado a partir del licor piroleñoso pero ahora se produce principalmente por la hidrogenación del alcohol i-propílico. Sin embargo se obtienen cantidades crecientes como coproducto en la síntesis de otros productos químicos. Desde 1954 la síntesis del fenol a partir del cumeno ha dado 3 Kg.de acetona por cada 5 Kg. de fenol y en 1963 este procedimiento daba cuenta del 20% de la producción total. La producción de acetona en Estados Unidos alcanzó a 500 millones de kilogramos, de los cuales el 76% se obtuvieron a partir del alcohol isopropílico, el 20% del cumeno y el 4% de otras fuentes.

En la tabla siguiente aparece que la acetona elaborada via cumeno (como subproducto en la fabricación de fenol) ha incrementado firmemente su participación en la producción total. En 1961 representaba solamente el 21% de éste y en 1969 había llegado a un 39%.

Producción de acetona en los Estados Unidos. (MMlb)

Año	Basada en isopropanol	Basada en cumeno	Total
1961	591	158	750

////////

Año	Basada en isopropanol	Basada en cumeno	Total
1962	668	181	849
1963	718	226	943
1964	761	293	1.054
1965	747	377	1.124
1966	881	449	1.330
1967	792	492	1.284
1968	799	562	1.360
1969	929	589	1.518
1970	nd	nd	1.598
1971	nd	nd	1.580

Esta situación está destinada a ser más agravante para los elaboradores de acetona via isopropanol a medida que continúe el ímpetu de las capacidades de plantas de fenol via cumeno.

Capacidad de acetona en Estados Unidos

Años	1967	1968	1969	1970
% basada en cumeno	29,4	33,4	34,3	46,4
% basada en isopropanol	68,3	64,3	63,8	52,5
% basada en propano	2,3	2,3	1,9	1,1

Parece ser que la provisión de acetona a partir de plantas de cumeno-fenol está gobernada por los caprichos del mercado en fenol, y que es indiferente a la oferta o demanda de acetona.

En vista de la situación del mercado isopropanol-acetona en los Estados Unidos, es improbable que aparezcan sustanciales incrementos en la capacidad de

isopropanol en el futuro.

A continuación mencionaremos las capacidades de producción para algunos países en el año 1970.

Capacidades de producción de acetona (1.000 t/año)

Tipo de proceso	Cumeno	Isopropanol	Oxidación de hidrocarburos	Total
Estados Unidos	245	435	15	695
Alemania Federal	140	20	-	160
Bélgica	7	-	-	7
España	-	8	-	8
Francia	90	40	-	130
Gran Bretaña	157	85	25	267
Italia	190	-	-	190
Países Bajos	-	40	-	40

A continuación pasaremos a describir someramente algunos de los procesos de elaboración de acetona.

a.- La fabricación de acetona a partir del isopropanol.

La producción de acetona se puede efectuar:

- Sea por deshidrogenación catalítica

$$\underset{\text{isopropanol}}{CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{acetona}}{CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3} + \underset{\text{hidrógeno}}{H_2}$$

$$\Delta H^{o} = 15{,}9 \text{ kcal/mol a } 317^{o}C$$

- Sea por oxidación catalítica

$$CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3 + \frac{1}{2}\,O_2 \Longrightarrow H_2O + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$$

isopropanol oxígeno agua acetona

$\Delta H^{o} = -43,4$ kcal/mol a 295ºC

El mismo tipo de catalizador (cobre, níquel u óxido zinc) es utilizado por las dos reacciones las cuales son generalmente efectuadas en fase vapor.

a.1.- La deshidrogenación

a.1.1.- Proceso en fase líquida.

Este procedimiento se aplica no solamente a la elaboración de la acetona, sino, de una manera más general, a la transformación de los alcoholes alifáticos secundarios en las cetonas correspondientes. Es una técnica muy flexible que permite tratar por operación, en la misma unidad, el isopropanol y el 2-butanol. La deshidrogenación catalítica se efectúa en fase líquida en presencia de un catalizador y de un solvente inerte. Permite obtener una acetona de pureza mayor al 99,5% en peso. El rendimiento y la selectividad son muy elevados (98,5% mol); el hidrógeno producido es de muy alta pureza.

a.1.2.- Proceso en fase vapor.

En este tipo de proceso, la reacción se realiza entre 300 y 400ºC en presencia de un catalizador. Cada diez días se efectúa la regeneración del catalizador. Los rendimientos son menores: 75 a 85% mol. La versión más reciente parece ser la de B.P.Chemicals que indica un rendimiento global mayor que el 97,5% y con una conversión por peso del 90% operando a una temperatura comprendida entre 450 y 550ºC

a.2.- La oxidación

a.2.1.- Oxidación en fase vapor.

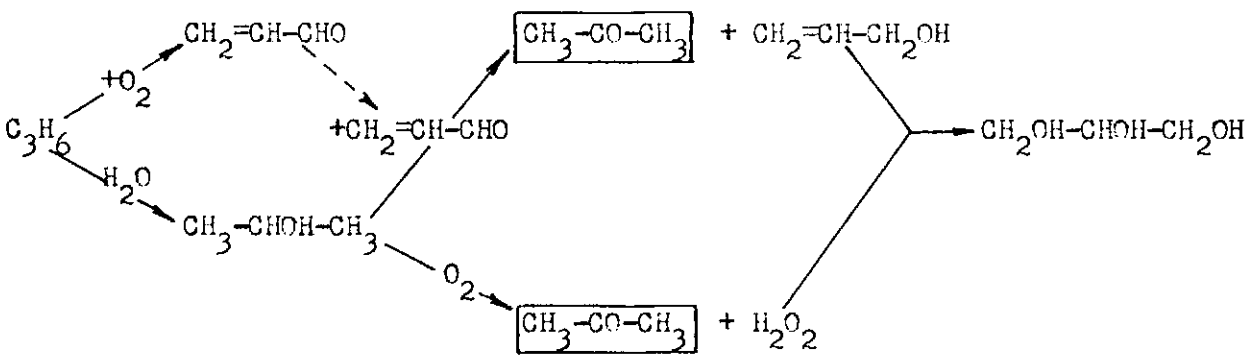
$$CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \xrightarrow[\text{40-50 psi, Aire}]{450\text{-}550^{\circ}C} CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + H_2O$$

Isopropanol acetona agua

La reacción procede rápidamente con un 98% de selectividad y un 90% de conversión por paso. Generalmente son usados catalizadores de plata y cobre.

a.2.2.- Oxidación en fase líquida.

Shell ha puesto a punto la fabricación de agua oxigenada por la oxidación del isopropanol y la descomposición del peróxido formado en agua oxigenada y acetona; el agua oxigenada producida sirve para transformar en glicerina el alcohol alílico proveniente de la reacción de la acroleína sobre el isopropanol, reacción que da como subproducto otra cantidad de acetona.
El esquema general de esta operación es el siguiente:



La reacción de oxidación del isopropanol se efectúa en fase líquida en la ausencia de un iniciador o de un catalizador, entre 70 y 160ºC, bajo una presión de 10 baras, en un medio ligeramente ácido y saturado de oxígeno.

Para elaborar una tonelada de acetona son necesarias 0,7 toneladas de oxígeno y 1,01 toneladas de isopropanol; se forman 0,6 toneladas de agua oxigenada.

b.- La fabricación de la acetona a partir del propileno

El procedimiento HOECHST - WACKER implica una técnica de oxidación en fase líquida, en presencia de cloruro de paladio y cloruro cúprico, desarrollado principalmente para la producción de aldehido acético a partir de etileno.

La reacción se efectúa a 100ºC y sometida a una débil presión (9-12 baras) con una conversión del 99% y con un rendimiento del 93%, siendo el esquema el siguiente:

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + 2\ CuCl_2 + H_2O \xrightarrow{PdCl_2} CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2\ HCl + 2\ CuCl$$

propileno — cloruro cúprico — agua — acetona — ác.clorhídrico — cloruro cuproso

$$2\ CuCl + 2\ HCl + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 2\ CuCl_2 + H_2O$$

cloruro cuproso — ác.clorhídrico — oxígeno — cloruro cúprico — agua

y, considerado globalmente

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_3\text{-}\underset{O}{C}\text{-}CH_3$$

propileno — oxígeno — acetona

$\Delta H^{o}_{298} = -61$ kcal/mol de acetona producida

c.- La fabricación de la acetona a partir del cumeno

Ella responde a los trabajos de Hock y Lang (1944), pero no fue hasta 1952 y luego de ciertas dificultades en la puesta a punto, que la primera unidad industrial, ralizada por Hércules-Powder, aseguró una producción regular de fenol y acetona.

Pese a la aparición en el mercado de nuevas técnicas de elaboración de fenol que, en un dado momento, parecieron amenazar la via casi monopólica basada en cumeno, los industriales continúan a manifestar una gran confianza en

este proceso.

Consta de dos etapas:

- La alquilación del benceno por el propileno en cumeno

$$C_6H_6 + CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow C_6H_5-CH-(CH_3)_2$$

benceno propileno cumeno

$$\Delta H^{o}_{298} = -26,8 \text{ kcal/mol}$$

- La transformación del cumeno en fenol y acetona, involucrando dos etapas principales.

I.- La oxidación del cumeno en hidroperóxido

$$C_6H_5-CH-(CH_3)_2 + O_2 \longrightarrow C_6H_5-COOH-(CH_3)_2$$

cumeno oxígeno hidroperóxido

$$\Delta H^{o}_{298} = -27,7 \text{ kcal/mol}$$

II.- El clivaje o descomposición del hidroperóxido

$$C_6H_5-COOH-(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3-CO-CH_3$$

hidroperóxido fenol acetona

$$\Delta H^{o}_{298} = -60,4 \text{ kcal/mol}$$

En la alquilación del benceno por el propileno intervienen varios tipos de catalizadores: cloruro de aluminio, ácido fosfórico, bentonitas activadas, sílice-alumina.

El cumeno que se obtiene, tiene un grado de pureza del 99,9%. El rendimiento en cumeno alcanza al 96% con respecto al benceno y al 90% respecto al propileno.

La oxidación del cumeno en hidroperóxido se efectúa en fase líquida a una temperatura que varía entre los 100 a 130ºC y bajo una presión ligeramente superior a la atmosférica, con aire desprovisto de gas carbónico, pudiendo estar enriquecido en oxígeno. La solución obtenida contiene 75-85% de hidroperóxido, un poco de cumeno, de acetofenona, de dimetil-fenil-carbinol, de -metil-estireno y otras impurezas diversas.

La descomposición del hidroperóxido de cumeno en fenol y acetona tiene lugar a una temperatura relativamente baja (50-60ºC). El clivaje puede efectuarse tanto catalíticamente como térmicamente. Se cataliza la reacción con ácido sulfúrico diluído. Se dice que la razón final de los productos es: fenol 57%, acetona 34%, α-metil-estireno 6% y aceto-fenona 3%.

d.- La fabricación de acetona a partir del acetileno

Una mezcla de acetileno y vapor es pasada sobre un catalizador consistente en óxidos de hierro y zinc a una temperatura de alrededor de 350ºC.

$$2\ C_2H_2 + 3\ H_2O \xrightarrow{Fe_2O_3-ZnO} CH_3-CO-CH_3 + 2\ H_2 + CO_2$$

acetileno agua acetona hidrógeno anhidrido carbónico

La acetona es recuperada de la mezcla de gases que dejan la cámara catalítica por enfriamiento y lavado con agua.

e.- Como un coproducto en la fermentación de la melaza

Este proceso será analizado al tratar los procesos de elaboración de n-butanol.

5.- PRODUCTOS SUSTITUTIVOS

La acetona tiene un consumo apreciable y prácticamente no es sustituible como solvente industrial.

Similar a la acetona por solvencia, la metil-etil-cetona (MEK) se distingue por tener una menor solubilidad en agua, menor presión de vapor y correspondientemente un mayor punto de ebullición. De ello se desprende una menor tendencia a provocar el congelamiento. Estas propiedades pueden inducir a la selección de la MEK en preferencia a la acetona cuando son más importantes otros factores que el poder disolvente.

////////

6.- PROCESO Y LICENCIA UTILIZADOS POR LOS PRINCIPALES OFERENTES

Hasta 1967, la producción local de acetona fue por fermentación (Compañía Azucarera Argentina S.A., Ing. La Corona, Leng Roberts, Inquimar S.A., Carmal S.A., Inquiarsa S.A. y SAIPA S.A.). Carboclor inicia en 1968 la elaboración de acetona por via petroquímica (240 ton.). En 1969, sólo produjeron Long Roberts y SAIPA (850 ton.) y Carboclor (1,950 ton.). En 1970 Carboclor produjo 2.100 ton., exportando 170 toneladas.

Actualmente, producen acetona en el país las siguientes firmas:

Productor	Proceso	Licencia
Carboclor S.A.	Deshidrogenación del Isopropanol	Reihnpreusen (Texaco)
Carmal S.A.	Fermentación aceto-butílica	Propia
SAIPA S.A.	Fermentación aceto-butílica	Propia

7.- PLANES DE EXPANSION. CARACTERISTICAS TECNICAS

Existe un proyecto para la fabricación de 34.000 ton./año de fenol via cumeno, que dará como subproducto 21.000 ton./año de acetona. YPF adquirió los procesos de Ingeniería básica a Kelfrank, Sociedad accionaria en participación formada por Kellogg y Franklin Consult. El cumeno necesario se elaboraría en la planta de condensación catalítica del complejo dodecil benceno-cumeno de YPF instalado en Destilería La Plata.

ETANOL

(Alcohol etílico, etanol, "alcohol")

CH_3-CH_2-OH

1.- CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO

El etanol es un líquido volátil, inflamable, con un punto de ebullición de 78,3ºC. y es completamente miscible con agua. Con el agua forma mezclas binarias azeotrópicas (95,6% etanol y 4,4% agua), con un punto de ebullición de 78,15ºC. El etanol (alcohol de grano, esencia de Cologne) es, después del agua, el segundo solvente más antiguamente conocido.

Propiedades físicas del etanol anhidro:

Acidez como acético	0,0015% en peso máx.
Punto de ebullición a 760 mm.Hg.	78,32ºC.
dt/dp a 760 mm.Hg.	0,0334º C/mm.Hg.
Coeficiente de expansión cúbica	0,00060 por 1º F
Color escala Pt/Co	10 máx.
Presión crítica	63,1 atm.
Temperatura crítica	243,1ºC
Densidad a 25ºC	0,7851 g/ml.
Constante dieléctrica a 20ºC	25,7
Momento dipolar	1,70 u x 10^{18}
Rango de explosión	3,28 - 19%
Riesgo al fuego	Peligroso cuando es expuesto al calor o llama.
Punto de inflamación	61ºF
Energía libre de formación a 25ºC	-40,2 kcal/mol
Punto de congelación	-114,1ºC
Calor de combustión	328 kcal/mol.
Calor de formación, líquido a 25ºC	-64,7 kcal/mol.
Calor de solución en agua a 13ºC	2,54 kcal/mol.soluto
Calor latente de fusión	24,9 cal/g.
Calor latente de vaporización a 78,3ºC	204,3 cal/gr.
MAC	1000 ppm en aire
Punto de fusión	-114,4ºC
Peso molecular	46,07

////////

Indice de refracción a 25ºC	1,3596
Densidad relativa a 15,56ºC	0,7937
Materia no volátil	No más que 0,0025 gr. cuando 100 ml.son evaporados y calentados a peso constante a 100ºC-110ºC
Sustancias reductoras	Por lo menos 25 minutos tiempo permanganato a 15ºC
Calor específico a 20ºC	0,61 cal/g
Tensión específica a 25ºC	22,1 dyn/cm
Toxicidad	Moderadamente tóxico por ingestión e inhalación.
Presión de vapor a 20ºC	44,0 mm.Hg.
Viscosidad a 20ºC	1,22 centipoises
Peso por galón a 20ºC	6,61 lbs.
Rango de destilación a 760 mm.Hg.	77ºC - 80ºC
Velocidad de evaporación relativa (n-butil acetato = 1)	2,30

Propiedades físicas del etanol 95%:

Acidez como acético	0,0025 g/100 ml.máx.
Color escala Pt/Co	10 máx.
Riesgo al fuego	Peligroso cuando es expuesto al calor o llama abierta.
Punto de inflamación	70ºF
Calor de combustión	7970 cal/g
Calor latente de fusión	21,08 cal/gr.
Calor latente de vaporización a 78,3ºC	287 BTU/lb
Densidad relativa a 15,56ºC	0,8160
Materia no volátil	No más que 0,0025 gr. cuando 100 ml son evaporados y calentados a peso constante 100ºC-110ºC

Sustancias reductoras	Tiempo permanganato 30 minutos mín.
Toxicidad	Moderado por ingestión, de otro modo ligera.
Peso por galón a 20ºC	6,76 lbs.

Propiedades como solvente:

La etil celulosa, los hidrocarburos, las resinas, el "Shellac", el acetato de polivinilo, el "XYHL" y el AYAF" (resinas vinil bakelíticas) son solubles en etanol. El aceite de lino es ligeramente soluble. El nitrato celulosa, el caucho y el caucho clorado no son suficientemente solubles a efectos prácticos. El acetato de celulosa, el acetato butirato de celulosa, el acetato propionato de celulosa, el poliestireno, el metacrilato de metilo, el "VYHH" (resina vinil bakelítica), la goma éster y el caucho vulcanizado son insolubles en etanol.

2.- USOS

2.1.- Usos directos:

- En la elaboración de bebidas alcohólicas. Debido a que todos los países obtienen una parte importante de sus réditos gravando el alcohol destinado a bebidas, el alcohol etílico para usos industriales debe convertirse en alcohol desnaturalizado si se quiere evitar el pago de impuestos. La desnaturalización consiste en la adición de sustancias que hacen al alcohol inapropiado para beber. Entre ellas podemos mencionar al metanol, piridina, nafta mineral, tinta violeta de metilo, etc.-
- Como solvente, el etanol es usado en la producción de barnices, lacas, preparados de toilette, perfumes, plastificantes, detergentes, saboreantes y desinfectantes.
- El alcohol etílico es un buen disolvente para muchas resinas de lacas o barnices, comprendiendo a la forma laca, acaroide, nanila, sandáraca, elemí, colofonia, incienso, mastique, dámmar y resinas de fenol-formaldehido. No disuelve a los aceites secantes. Sin embargo, es un buen disolvente para el aceite de ricino.
- Además de su uso en los barnices alcohólicos de todo tipo, el alcohol industrial se emplea como componente de los productos utilizados para remover pintura.
- Como agente etilante en la elaboración de tinturas intermedias (por ej. dietil anilina), drogas, etc.-
- Como componente de fuels para motores de combustión interna. Como el metanol tiene un valor calórico bajo y una buena resistencia al golpeteo.
- Entre los usos menores podemos mencionarlo como conservador de especímenes biológicos y su utilización en medicina.
- Es también usado como diluyente de lacas nitrocelulósicas, para desplazar al agua en la elaboración de celuloide, como un medio de reacción, como un extractante y como un solvente de cristalización y en la elaboración de polvos sin humo.

////////

2.2.- Usos indirectos:

- En la elaboración del cloruro de etilo (C_2H_5Cl)

El cloruro de etilo es usado principalmente en la elaboración de tetraetil plomo. También es usado como agente de etilación (por ej. en la elaboración de la etil celulosa), como anestésico local, y en general, anestésico para operaciones cortas.

- En la elaboración del éter dietílico

$$C_2H_5OH + SO_4H_2 \xrightarrow{\text{cataliz.}} C_2H_5OSO_3H + H_2O$$

etanol ác.sulfúrico sulfato de etilo agua

$$C_2H_5OSO_3H + C_2H_5OH \xrightarrow[140^{\circ}C]{128^{\circ}C} SO_4H_2 + C_2H_5OC_2H_5$$

sulfato de etilo etanol ác.sulfúrico éter dietílico

Otro proceso es el siguiente:

$$2\ C_2H_5OH \xrightarrow[\emptyset]{(SO_4)_2Al\ Na} H_2O + C_2H_5OC_2H_5$$

etanol agua éter dietílico

El éter dietílico es muy usado como solvente extractante para productos naturales y para la recuperación de productos sintéticos orgánicos sea en macroescala como en el laboratorio. También es usado como solvente en la producción de polvos sin humo y como medio de reacción en la síntesis de Grignard (por ej. en la elaboración de siliconas). El éter dietílico es importante como anestésico general. Se lo administra comunmente mezclado con oxígeno y óxido nitroso. Como anestésico, el éter es relativamente no tóxico y produce buena relajación muscular. Tiene, de todos modos, algunas desventajas, particularmente su efecto irritante y sus efectos posteriores que causan vómitos e inflamabilidad.

- En la elaboración del acetato de etilo

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \xrightleftharpoons{(H^+)} H_2O + CH_3COOCH_2CH_3$$

ácido acético — etanol — agua — acetato de etilo

Entre los usos del acetato de etilo podemos mencionar a los siguientes: como solvente en la formulación de lacas nitrocelulósicas, como solvente en general, como intermediario en la elaboración del acetato de etilo y en la producción de anhidrido acético. Además se lo utiliza para la recuperación del ácido acético de soluciones diluidas producidas en la elaboración del acetato de celulosa.

- En la elaboración del aceto-acetato de etilo

$$H_2C{=}C\begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix} C{=}O + C_2H_5OH \xrightarrow[-\,\emptyset]{} CH_3COCH_2COOC_2H_5$$

dicetena — etanol — aceto-acetato de etilo

El aceto-acetato de etilo es usado en la elaboración de pigmentos Hansa Yellow, en la elaboración del 1-fenil-3 metil-5 pirazolona, en tintas pirazolónicas, en drogas y en síntesis orgánicas.

- En la elaboración del lactato de etilo

El lactato de etilo se usa como solvente en las formulaciones de lacas nitrocelulósicas y en la elaboración de tintas de imprenta.

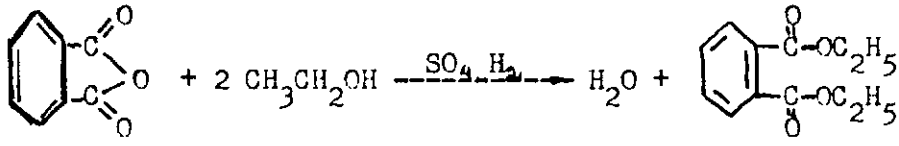
- En la elaboración del sulfato de dietilo $(C_2H_5O)_2\ SO_2$

El sulfato de dietilo es usado para alquilar grupos amino y oxhidrilo. Además es usado en la elaboración de tintas, químicos de perfumería, drogas y químicos de fotografía. Además es utilizado en el laboratorio.

- En la elaboración del trietil fosfato

El trietil fosfato es usado como solvente y plastificante. Se lo utiliza como catalizador en un proceso para elaborar anhidrido acético y como intermediario en la elaboración del insecticida tetraetil pirofosfato.

- En la elaboración del ftalato de dietilo



anhidrido ftálico — etanol — agua — ftalato de dietilo

El ftalato de dietilo es un plastificante muy importante.

- En la elaboración del cloroformo

<u>Reacciones</u>:

$$CH_3 - CH_2OH + Cl_2 \longrightarrow CH_3CHO + 2\ ClH$$

etanol — cloro — aldehido acético — ác. clorhídrico

$$CH_3CHO + 3\ Cl_2 \longrightarrow C\ Cl_3CHO + 3\ ClH$$

acetaldehido — cloro — tricloroacetaldehido — ác.clorhídrico

$$2\ C\ Cl_3CHO + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ CHCl_3 + (CO_3H)_2Ca$$

tricloroacetaldehido — hidróxido de calcio — cloroformo — bicarbonato de calcio

El cloroformo es usado principalmente como anestésico en general. Es un solvente extractivo (por ej. elaboración de productos farmacéuticos). Además se lo usa como solvente para aceites, grasas, resinas y en la preparación de medicinales. Finalmente es usado para elaborar el tetrafluoretileno.

- En la elaboración del acetaldehido

a.- Por oxidación de vapores de etanol con aire y en cantidad menor que la teórica pues también ocurre algo de deshidrogenación.

<u>Reacciones:</u> $C_2H_5OH + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{Ag} H_2O + CH_3CHO$ (exotérmica)

etanol oxígeno agua acetaldehido

$C_2H_5OH \xrightarrow{Ag} H_2 + CH_3CHO$ (endotérmica)

etanol hidrógeno acetaldehido

Una vez comenzada la reacción se automantiene.

b.- Pasando vapores de etanol sobre un catalizador deshidrogenante mantenido a la temperatura de reacción por calor externo.

$CH_3CH_2OH \xrightarrow{catalizador} CH_3CHO + H_2$

etanol acetaldehido hidrógeno

El acetaldehido es usado como acelerador para la vulcanización del caucho.

Principales usos indirectos del acetaldehido:

- En la elaboración del ácido acético.
  El ácido acético es usado en la elaboración de numerosos productos que incluyen a: anhidrido acético, ésteres acetato de alcoholes monohidroxilados y de glicerol, acetatos de celulosa, acetato de vinilo, acetatos metálicos, ácidos cloroacéticos y cloruro de vinilo. En forma de solución diluida es usado en el teñido de la lana y para coagular látices de caucho. También es usado en la elaboración de plomo blanco, en la elaboración de vinagre y como agente neutralizante.
- En la elaboración del anhidrido acético
- En la elaboración del n-butanol
- En la elaboración del pentaeritritol.
  El pentaeritritol es usado en la elaboración de resinas alquídicas, para producir aceites con mejores propiedades secantes a partir de los aceites soya-haba, en la esterificación de resinas del ácido abiético, en la elaboración de plastificantes (como monoestearato de pentaeritritol), en la

elaboración del tetra-acetato y el tetranitrato de pentaeritritol (carga base en los detonadores).

- En la elaboración del acetato de etilo
- En la elaboración del metaldehido.

  Es usado como "fuel" sin humo en las casas y "campings". También se lo utiliza para matar babosas y zánganos.
- En la elaboración del crotonaldehido.

  El aldehido crotónico es principalmente usado como intermediario en la elaboración del n-butanol. Otros productos elaborados a partir de él incluyen a: n-butiraldehido, ácido crotónico, mono-etoxi-butil-acetato y al ácido sórbico (usado como conservador en la confección del queso y la harina).
- En la elaboración del 1-3 butanodiol.

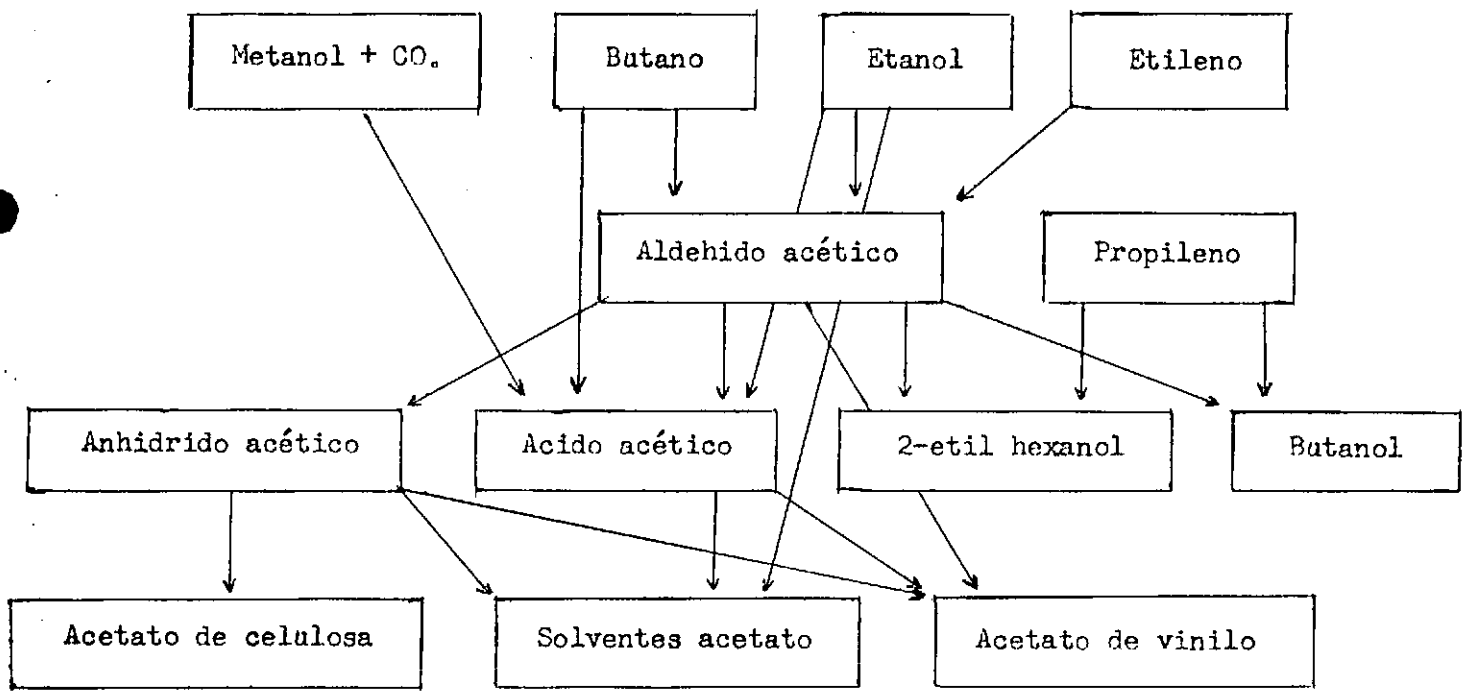
  Usos del 1-3 butanodiol: solvente, humectante, agente emoliente e intermediario en la elaboración de plastificantes.
- En la elaboración de la mono-etil-amina.

  La mono-etil-amina es usada en la elaboración de jabones laminados (como agente emulsificante), en productos medicinales, en tintas fotográficas, etc.-
- En la elaboración de la dietilamina.

  Es usada en la elaboración de drogas y anestésicos locales, dietil-ditiocarbonatos metálicos, tinturas, agentes tensoactivos aniónicos, plastificantes amídicos y como agente de solubilización para el 2 : 4-D y el 2 : 4 : 5-T.
- En la elaboración de la trietilamina.

  La trietilamina es un agente solubilizante para el 2 : 4-D y el 2 : 4 : 5-T. Además se la utiliza en agentes tensoactivos catiónicos y tintes. Tiene aplicaciones como catalizador, como solvente y como extractante. Es un estabilizador para hidrocarburos clorados.

ESQUEMA DE USOS FINALES COMPETITIVOS DEL ETANOL



3.- NORMA O NIVEL DE CALIDAD A QUE SE AJUSTA O DEBE AJUSTARSE

Ver propiedades físicas.

////////

4.- DIVERSOS METODOS DE OBTENCION

Los procesos de fabricación de etanol se diveden en dos grupos:

a.- Las técnicas de fermentación de los hidratos de carbono, estas sustancias son directamente fermentables (materias azucaradas) o transformadas en fermentables luego de sacarificación (almidón, féculas, materias celulósicas).

b.- Los procesos de síntesis, en los cuales la materia prima industrial es esencialmente el etileno y que da lugar a:

b.1.- La esterificación del etileno por el ácido sulfúrico y la hidrólisis de los ésteres formados.

b.2.- La hidratación catalítica del etileno.

El consumo de etileno para la producción de etanol está limitado al alcohol industrial y no es usado en bebidas alcohólicas. El etanol utilizado en bebidas alcohólicas es elaborado por fermentación. Un cierto porcentaje de alcohol via fermentación es usado en Estados Unidos con propósitos industriales y representaba en 1972 alrededor del 20% de la capacidad total.

Cerca de un quinto de la producción estadounidense de 1963 fue principalmente por fermentación de grano, pero también de los azúcares de jugos de frutas, líquidos de la producción de la pulpa de madera y de melazas. La distribución entre estas diferentes fuentes varía grandemente de año en año, dependiendo de la disponibilidad y precios de las materias primas. Hacia 1940, el procedimiento sintético se empleaba en el 25% de la producción total de los Estados Unidos de alcohol industrial y en 1963, el 80%.

a.- Producción de etanol a partir de azúcares por fermentación con levadura.

Las fuentes de azúcares pueden ser:

a.1.- Melazas, el residuo no cristalizable que resulta de la extracción del azúcar de la remolacha azucarera y la caña de azúcar.

a.2.- Almidón contenido en materiales como papas, cebada y maíz, los cuales son rápidamente hidrolizados a azúcares.

a.3.- Desechos de madera, que contienen celulosa y lignina, la primera converti-

////////

ble en azúcares por calentamiento con ácido sulfúrico diluido bajo presión.

a.4.- Licor sulfúrico residual producido durante la elaboración de la pulpa de madera por el proceso sulfito, este licor contiene más del 5% de azúcares, algunos de los cuales son fermentables por levaduras.

La melaza es la más importante de estas materias primas, pero el grano y la papa son también usados frecuentemente. Los desechos de la madera y el licor sulfítico aún no se transformaron en fuentes importantes de alcohol industrial.

Descripción del proceso:

La conversión del almidón de las papas y el grano en azúcares es efectuada usualmente por hidrólisis en presencia de una enzima, diastasa, pero puede ser también obtenida por hidrólisis ácida. Las enzimas son sustancias orgánicas complejas que se hallan en las células vivientes de las plantas y animales. Ellas difieren de los catalizadores inorgánicos en cuanto catalizan solamente un cierto tipo de reacción y además, tienen una máxima eficiencia sólo en un estrecho rango de condiciones, por ejemplo: en un rango definido de temperatura y pH. La fuente usual de la diastasa es germinando cebada, pero modelos como Mucor Boulard también pueden ser usados.

<u>Reacciones</u>:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + \frac{n}{2} H_2O \xrightarrow{\text{diastasa}} \frac{n}{2} C_{12}H_{22}O_{11} \quad \text{maltosa}$$

$$\underset{\substack{\text{maltosa}\\ \text{(en almidón)}}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{maltasa}} \underset{\text{glucosa}}{2\, C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\substack{\text{sucrosa}\\ \text{(en melaza)}}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{invertasa}} \underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructosa}}{C_6H_{12}O_6}$$

La zimasa cataliza la descomposición de la glucosa y la fructosa en

etanol y CO_2. Están involucradas un número de etapas intermediarias complejas, pero la reacción global puede ser representada como sigue:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{zimasa}} 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2 \quad (\text{ exotérmica })$$

glucosa o fructosa — etanol — anhidrido carbónico

b.1.- Producción de etanol por esterificación e hidrólisis

El esquema de reacción comprende las siguientes etapas:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_4H\ (C_2H_5)$$

etileno — ác.sulfúrico — sulfato de etilo

$$CH_2{=}CH_2 + SO_4H\ (C_2H_5) \rightleftharpoons SO_4(C_2H_5)_2$$

etileno — sulfato de etilo — sulfato dietílico

$$SO_4H\ (C_2H_5) + SO_4(C_2H_5)_2 + 3\ H_2O \rightleftharpoons 2\ H_2SO_4 + 3\ C_2H_5OH$$

monoetil sulfato — dietil sulfato — agua — ác.sulfúrico — etanol

El etileno diluído es enviado a la base de un absorbedor donde se pone en contacto con ácido sulfúrico al 90%; los gases no absorbidos están constituidos esencialmente por etano. La exotermicidad de la reacción requiere un severo control de la temperatura; y se realiza agitando los reactivos. Los ésteres sulfúricos formados son hidrolizados por contacto con agua. Una columna de separación permite arrastrar con vapor los productos volátiles, que son tratados en contracorriente con una solución sódica, con el fin de eliminar una cierta cantidad de éter etílico que tuvo lugar en el curso de la reacción:

$$2\ C_2H_5OH \xrightarrow{SO_4H_2} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

etanol — éter dietílico — agua

El ácido diluído recibido en la base de la columna de separación es concentrado en evaporadores y luego reciclado. Los rendimientos molares combinados de mono y dietil sulfato son mayores que el 90%. La etapa de hidrólisis procede con un rendimiento cercano al 95%.

b.2.- Producción de etanol por hidratación catalítica

La primera planta para la elaboración de etanol empleando la hidratación catalítica fue construída por Shell en los Estados Unidos en el año 1947; este mismo proceso fue instalado en Inglaterra en 1951.

La reacción involucrada es:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$$

etileno agua etanol

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -10{,}9 \text{ kcal/mol}$$

El catalizador empleado es a base de ácido fosfórico. El etileno al 97% es comprimido a 70 baras, luego se le agrega vapor de agua en la relación molar H_2O/C_2H_4=0,6/1. Esta carga es introducida en un reactor calentado a 300ºC, donde ella entra en contacto con el catalizador de tierra de diatomeas impregnadas de ácido sulfúrico. La conversión por paso es del orden del 4%. El rendimiento con respecto al etileno es mayor que 97%. La ventaja principal del proceso de hidratación directa es que evita los muy severos problemas de corrosión inherentes a las secciones de hidrólisis, stripping y concentración del proceso con ácido sulfúrico. La mayor parte de las plantas de etanol sintético instaladas recientemente en Europa Occidental y Japón usan el procedimiento de hidratación directa.

5.- PRODUCTOS SUSTITUTIVOS

El etanol tiene poco consumo como solvente en la formulación de barnices y thinners y no es sustituible como solvente industrial.

////////

6.- PROCESO Y LICENCIA UTILIZADOS POR LOS PRINCIPALES OFERENTES

Productor	Proceso	Licencia
Ledesma	Fermentación de melaza	Propia
Guillermo Padilla Ltda. S.A.	Fermentación de cereales	Propia
Hiram Walker and Sons	Fermentación de cereales	Propia
Rhodia S.A.	Fermentación de cereales	Propia

N - BUTANOL

(Alcohol n-butílico; butanol-1; alcohol butírico)

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

1.- CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO

El alcohol butílico posee muchas de las propiedades del alcohol etílico, excepto en que su velocidad de evaporación es considerablemente menor. Con frecuencia se usa junto a este último para eliminar vapores sofocantes y para ayudar a la fluidez y a la pulverización. Se afirma que reduce la tensión superficial de los barnices respecto al alcohol.

Propiedades físicas:

Acidez como acético	0,005% en peso máx.
Punto de ebullición a 760 mm.Hg. dt/dp a 760 mm.Hg.	117,7º C.
Coeficiente de expansión cúbica	0,00052 por º F.
Color escala Pt-Co	10 máx.
Presión crítica	48,4 atm.
Temperatura crítica	287º C.
Constante dieléctrica a 25º C	16,1
Conductividad eléctrica	$9,12 \times 10^{-9}$ ohms. recíp.
Rango de explosión	menor 1,45% vol. superior 11,25% vol.
Riesgo al fuego	Moderado
Punto de inflamación	115º F.
Punto de congelación	- 89,0º C.
Calor de combustión	8626 cal/g.
Calor latente de fusión	29,9 cal/gr.
Calor latente de vaporización a 78,3º C.	a pto. de ebullición 141,3 cal/g.
MAC	100 ppm. en aire
Punto de fusión	- 89,8º C.
Peso molecular	74,12
Indice de refracción a 20º C.	1,3992
Densidad relativa (20/20º C.)	0,8109
Materia no volátil	0,005 g/100 ml. máx.
Calor específico a 20º C. (de líquido)	0, 563 cal/g.

////////

Toxicidad	Moderadamente tóxico por inhalación, ingestión y absorción por piel.
Presión de vapor 20º C.	4,39 mm.Hg.
Viscosidad 20º C.	2,948 cps.
Peso por galón a 20º C.	6,756 lbs.
Rango de destilación a 760 mm.Hg.(incluyendo 117,7º C.)	1,5º C. máx.
Velocidad de evaporación relativa (n-butil acetato = 1)	0,45
Olor	Característico, no residual.
Tensión superficial a 20º C.	24,6 dyn/cm
Contenido en agua	0,10% p/p máx.

Propiedades como solvente:

La etil celulosa, los hidrocarburos, el aceite de lino, las resinas, la goma éster y el "Shellac" son solubles en n-butanol. El "XYHL" (resina vinil bakelítica) es soluble a razón de 0,5 grs. de resina en 9,5 ml. de solvente. El "AYAF" (resina vinil bakelítica) y el acetato de polivinilo son ligeramente o parcialmente solubles. El nitrato celulosa y el caucho clorado no son suficientemente solubles a efectos prácticos. El acetato butirato de celulosa, el acetato propionato de celulosa, el poliestireno, el metacrilato de metilo, el "VYHH" (resina vinil bakelítica) y el caucho vulcanizado son insolubles en n-butanol.

2.- USOS

2.1.- Usos directos:

- El alcohol butílico en pequeñas cantidades es un buen disolvente de enlace y se lo usa para reducir la viscosidad de las soluciones de los jabones metálicos.
- Respecto al poder disolvente, el alcohol butílico es similar al alcohol etílico en que disuelve a la goma laca, manila, sandáraca, elemí, dámmer, resinas fenol-formaldehido y aceite de ricino. Durrans indica que disuelve a los copales duros, incluyendo el Congo y el Kaurie, así como al éster de resina y al aceite de linaza. El n-butanol es un solvente de uso corriente para las resinas de urea-formaldehido.
- Como solvente latente en la elaboración de lacas nitrocelulósicas.
- Solvente activo o latente de ésteres de celulosa, resinas naturales, etc. y empleado así en las industrias de pinturas, tintas y barnices.
- La industria farmacéutica lo utiliza como solvente extractivo en la elaboración de antibióticos, vitaminas y hormonas.
- Empleado en la preparación de resinas melamínicas para uso en esmaltes horneables.
- Agente modificante en la producción de resinas urea-formaldehido. Estas resinas modificadas son usualmente plastificadas con una resina alquílica para usarlas en la preparación de esmaltes de hornos cerámicos. Estas lacas son usadas en cuerpos de automóviles, bicicletas, refrigeradores, equipos de cocina, sillas metalizadas, etc.-

2.2.- Usos indirectos:

- En la elaboración del acetato de butilo.

$$CH_3COOH\ (\text{glacial}) + CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{SO_4H_2} H_2O + CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3$$

Acido acético — n-butanol — agua — acetato de butilo

El acetato de butilo es el solvente más importante para la nitrocelulosa.

////////

Es usado como extractante.

- En la elaboración del lactato de butilo.

Acido láctico + n-butanol $\xrightarrow{(H^+)}$ agua + lactato de butilo

El lactato de butilo es usado como solvente en las formulaciones de lacas nitrocelulósicas y en la elaboración de tintas de imprenta.

- En la elaboración del oleato de butilo.

Acido oleico + n-butanol $\xrightarrow{(H^+)}$ agua + oleato de butilo

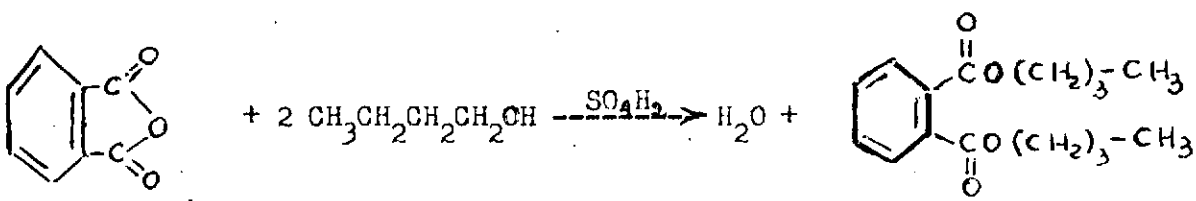
El oleato de butilo es usado como constituyente de ceras y de lubricantes especiales. Además es usado como plastificante especial en las formulaciones de lacas nitrocelulósicas.

- En la elaboración del estearato de butilo.

Acido esteárico + n-butanol $\xrightarrow{SO_4H_2}$ estearato de butilo

Los usos del estearato de butilo son los mismos que los del oleato. El estearato es también usado como lubricante en composiciones de moldura en cloruro de polivinilo y acetato de celulosa. También es usado como plastificante en la producción de caucho clorado laminado.

- En la elaboración del dibutil ftalato.



Anhid.ftálico n-butanol agua dibutilftalato

El dibutil ftalato es un plastificante importante. Es usado como plastificante

para el cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, poliestireno, nitrocelulosa y acetatos de celulosa.

- En la elaboración de otros productos:

Por ejemplo: Dibutil maleato } Plastificantes
Tributil fosfato }

Compuestos organometálicos

3.- NORMAS O NIVEL DE CALIDAD A QUE SE AJUSTA O DEBE AJUSTARSE

- Norma IRAM 1039 - N.I.O

Alcance de esta norma: esta norma se refiere al alcohol butílico normal que se utiliza en la preparación de pinturas, barnices y afines. Ver anexo.

- Especificaciones del alcohol butílico RHODIA

Densidad 20ºC	0,810-0,812
Color	≤ 20 APHA
Indice de acidez	≤ 0,05 mg.HOK/g.
Aldehidos	≤ 0,1% p/p
Residuos de evaporación	≤ 50 ppm
Agua (K.F.)	≤ 0,5% p/p
Rango de destilación	la.gota mínimo 112ºC
	95% entre 116º y 123ºC

////////

4.- DIVERSOS METODOS DE OBTENCIÓN

El n-butanol puede ser obtenido por las ténicas siguientes:

- Por fermentación
- La condensación del aldehido acético
- Las reacciones de hidroformilación aplicadas al propileno
- La oxidación del butano

a.- La fermentación

Con anterioridad a la primera guerra mundial la fuente principal de los alcoholes superiores era el aceite de fusel, del cual se separaban por destilación los alcoholes n-propílico, i-butílico, i-amílico y el amílico. Desde entonces se pueden obtener varios otros alcoholes.

El alcohol n-butílico se prepara por un proceso especial de fermentación bacteriana. Se inocula el amasado de soja, maíz o las melazas con un cultivo puro de clostridium aceto butilicum en tanques cerrados bajo condiciones anaeróbicas. Los productos de fermentación son el alcohol n-butílico, acetona y alcohol etílico en proporciones que varían de 60 : 30 : 10 a 74 : 24 : 2. El gas que se desprende contiene hidrógeno y anhídrido carbónico en la proporción de 1 volúmen: 2 volúmenes. Puesto que la proporción de productos de desasimilación depende del cultivo, de la composición de los sustratos y de otros factores, no puede esperarse que ninguna teoría explique por sí sola el mecanismo de fermentación.

Kluyver, Donker y Van der Lak ofrecen el esquema siguiente:

Hexosa ----------→ 2 hidrato de metil glioxal

Hidrato de metil glioxal ----------→ aldehido acético + ác.fórmico

$HCOOH$ ----------→ $CO_2 + H_2$

ác.fórmico — dióxido de carbono — hidrógeno

////////

$CH_3CHO + H_2O$ ----------> hidrato de acetaldehido ------> $CH_3COOH + H_2$

aldehido acético agua ác.acético hidrógeno

2 aldehido acético ------> aldol -------> hidrato de crotonaldehido--> ác.butírico

2 ác.acético ------> ββ dihidroxibutírico ----> agua + ác.aceto-acético

ácido aceto-acético ------> acetona + dióxido de carbono

aldehido acético + hidrógeno ------> etanol

ác.butírico + hidrógeno -------> n-butanol + agua

acetona + hidrógeno ------> isopropanol

2 aldehido acético ------> acetoína (3-hidroxi-2 butanona, acetilmetilcarbinol)

Partiendo de 100 gr. de hexosa se forman, aproximadamente las siguientes cantidades de productos metabólicos.

Acido acético:	4,7 gr	ácido butírico :	2,1 gr
Acetona :	7,2 gr	dióxido de carbono :	47,5 gr
Acetoína :	3,1 gr	etanol :	2,4 gr
n-butanol :	23,0 gr	hidrógeno :	2,0 8 gr

y vestigios de ácido fórmico e isopropanol.

El proceso fue desarrollado durante la primera guerra mundial (1914-1918) como fuente de acetona, cuando el suministro a partir de la descomposición del acetato de calcio obtenido del ácido piroleñoso era insuficiente para cubrir las necesidades británicas de cordita. En esos momentos no existían usos en gran escala de alcohol n-butílico y en la actualidad es el producto más valioso y la acetona se ha transformado en el producto secundario.

b.- La condensación del aldehido acético

Las reacciones involucradas son las siguientes:

$$2\ CH_3\text{-}CHO \longrightarrow CH_3\text{-}CHOH\text{-}\ CH_2\text{-}CHO \qquad \text{Aldolización}$$

aldehido acético — aldol

$$CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CHO \longrightarrow H_2O + CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO \qquad \text{Deshidratación}$$

aldol — agua — crotonaldehido

$$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH \qquad \text{Hidrogenación}$$

$$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

aldehido crotónico — n-butanol — aldehido butílico

La condensación (por ej.en el proceso Melle Bezons) se efectúa 10-25ºC en medio de una solución de hidróxido de sodio al 1,25%, utilizada en relación 2/1 con respecto al aldehido acético. La conversión en aldol alcanza el 50%. La deshidratación es obtenida enviando la mezcla a una solución de fosfato monosódico, en la cual el pH es mantenido entre 7 y 2 por un agregado continuo de ácido fosfórico. El aldehido acético no transformado es separado del crotonaldehido por destilación.

La deshidrogenación se realiza a 135-175ºC en presencia de agua, sobre catalizador de níquel. El rendimiento de la operación en n-butanol con respecto al aldehido acético alcanza el 85%.

c.- Las reacciones de hidroformilación aplicadas al propileno

La reacción de hidroformilación, estudiada y puesta a punto en 1938 por Rohlen (Ruhr Chemie), se aplica a la síntesis de numerosos aldehidos y alcoholes partiendo de olefinas que tienen un átomo de carbono menos que el aldehido o el alcohol deseado. En el caso del propileno, se obtienen principalmente el n-butanol y una cierta cantidad de isobutanol, pasando o no por los aldehidos intermedios correspondientes.

c.1.- La síntesis de los aldehidos (síntesis oxo)

Ella da lugar a la formación simultánea de los aldehidos butílico e isobutílico, utilizando al cobalto-carbonilo como catalizador.

$$CH_3-CH=CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow \begin{cases} CH_3-CH_2-CH_2-CHO \\ \text{aldehido butílico} \\ (CH_3)_2-CH-CHO \\ \text{aldehido isobutílico} \end{cases}$$

propileno — monóxido de carbono — hidrogeno

$$\Delta H^{o}_{298} = 30 \text{ kcal/mol}$$

Las condiciones de operación son las siguientes:

Temperatura: 100-160ºC
Presión : 200-300 baras
Razón molar CO/H_2: 1/1 a 1/1,2

Los aldehidos son separados sucesivamente por destilación. Se obtiene una pureza del 96%. El rendimiento en aldehido n-butílico con respecto al propileno es del 76 al 80%.

La relación entre los isómeros butiraldehido e isobutiraldehido varía según la técnica. Inicialmente la proporción era de 3/2, pero siendo limitados los empleos del isobutanol, se buscó mejorar ese valor. Actualmente es de 4/1; Shell utilizando mayores cantidades de un catalizador específico llegó a alcanzar una proporción de 9/1. El aumento de la selectividad en aldehido n-butílico está acompañada por una reducción en el rendimiento global respecto del propileno usado. En una versión de este proceso estudiado por B.A.S.F., se puede obtener simultáneamente una mezcla de alcoholes, de aldehido butílico y de aldehido isobutílico. La producción de butiraldehidos y de butanoles está en la relación 1,35/1.

c.2.- La obtención directa de butanoles primarios

Se puede obtener directamente el n-butanol modificando las condiciones de operación de la síntesis oxo de modo tal que el aldehido butílico sea hidrogenado in situ:

$$CH_3-CH=CH_2 + CO + 2\ H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

propileno — monóxido de carbono — hidrógeno — n-butanol

La reacción se efectúa en presencia de agua. El catalizador es una sal de cobalto que se tranforma en cobalto-carbonilo. El gas de síntesis contiene un 60% vol.de hidrógeno. La temperatura oscila entre los 100-220ºC y la presión entre 300-400 baras. Reemplazando el hidrógeno por vapor de agua, B.A.S.F. desarrolló un proceso que da directamente una mezcla de butanoles primarios.

$$CH_3-CH=CH_2 + 3\ CO + 2\ H_2O \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH + 2\ CO_2$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2-CH-CH_2OH + 2\ CO_2$$

$$\Delta H^{o}_{298} = -57{,}2\ \text{kcal/mol}$$

La reacción es efectuada a una temperatura de 100ºC y a una presión de 15 baras y en presencia de un sistema catalítico formado por pentacarbonilo de hierro, de butilpirrolidina y de agua. La transformación tiene lugar en fase líquida. Los rendimientos en butanol con respecto al propileno y al monóxido de carbono son del 90%. Este proceso da una mezcla que contiene un 88% de n-butanol y un 12% de isobutanol.

En el año 1963 la producción de n-butanol como total de los Estados Unidos fue de 150 millones de kilogramos, una cuarta parte de la misma por fermentación y tres cuartos por síntesis.

5.- PRODUCTOS SUSTITUTIVOS

El alcohol n-butílico como solvente industrial no es prácticamente sustituible.

////////

6.- PROCESO Y LICENCIA UTILIZADOS POR LOS PRINCIPALES OFERENTES

Productor	Proceso	Licencia
SAIPA S.A.	Fermentación aceto-butílica	Propia
Carmal S.A.	Fermentación aceto-butílica	Propia
Rhodia S.A.	Hidrogenación del n-butiraldehido	Rhone Poulenc

ACETATO DE ETILO

$CH_3COOCH_2CH_3$

CONSEJO FEDERAL DE I. C. T.
BIBLIOTECA
Dr. Manuel Belgrano

1.- CARACTERISTICAS DEL PROCUCTO

El acetato de etilo es un líquido incoloro, inflamable y con un agradable olor a frutas. El acetato de etilo de grado 85-88% y adecuadamente desnataralizado es el que se usa generalmente con propósitos comerciales. Pese a ello, también es asequible el acetato de etilo en graduaciones del 95 y 99%. El acetato de etilo es miscible con la mayoría de los solventes orgánicos como los alcoholes, las cetonas, los ésteres y los hidrocarburos aromáticos, alifáticos y halogenados.

Propiedades físicas del acetato de etilo 99-100%:

Acidez como acético	0,01% en peso, máx.
Coeficiente de expansión cúbica	0,00074 por ºF
Color	Incoloro
Rango de destilación	75-80ºC
Velocidad de evaporación relativa (n-butil acetato = 1)	4,2
Límites de explosión	2,26-11,4%
Punto de inflamación	0,5ºC
Punto de congelación	-82,4ºC
Calor de combustión	538 kcal/mol
Calor de vaporización a 0ºC	102 cal/mol
Punto de ebullición a 760 mm.Hg.	77,15ºC
Densidad relativa a 20/20ºC	0,901-0,903
Toxicidad	Irritante de las mucosas
Indice de refracción (20ºC)	1,3723
Peso molecular	88,10

Propiedades como solvente:

El nitrato de celulosa, la etil celulosa, el poliestireno, el caucho clorado, el acetato de polivinilo y el metacrilato de metilo, son solubles en acetato de etilo en una cantidad estimada como suficiente con propósitos técnicos; las soluciones obtenidas son tales que una clasificación por sedimen-

////////

tación, filtrado o centrifugación son practicables sin excesivas pérdidas. El acetato de celulosa es soluble bajo ciertas condiciones. El caucho no es suficientemente soluble a efectos prácticos, en acetato de etilo. Su poder disolvente para con los derivados de la celulosa es muy mejorado mediante el agregado de una pequeña cantidad de alcohol. Posee la propiedad única de disolver nitrocelulosa, el acetato de celulosa y ésteres de celulosa dando soluciones de baja viscosidad. Además, él disuelve muchos materiales como el canfor, aceites, cebos, ceras, gomas, resinas acrílicas, resinas sintéticas, resinas naturales, el acetato -butirato de celulosa y el neoprene.

2.- USOS

2.1.- Usos directos:

- A causa de sus buenas propiedades como solvente, el acetato de etilo es extensivamente usado en pinturas, lacas, thinners y grasas lubricantes.
- En la industria textil es usado como solvente y fluido de limpieza.
- Utilizado en las industrias de adhesivos, barnices, tintas, colorantes, perfumería, cosmética y explosivos.
- En la fabricación de compuestos medicinales.
- En la industria alimenticia se lo usa como desnaturalizante del alcohol.

2.2.- Usos indirectos:

- En la producción de anhidrido acético
- En la elaboración del aceto-acetato de etilo

Reacciones:

$$CH_3CH_2OH + Na(OH) \xrightleftharpoons{\text{benceno}} H_2O + (CH_3CH_2O)Na$$

etanol — hidróxido de sodio — agua — etóxido de sodio

$$2\ CH_3COOC_2H_5 + (C_2H_5O)Na \longrightarrow C_2H_5OH + CH_3\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}COOC_2H_5$$

acetato de etilo — etóxido de sodio (seco) — etanol — Comp. intem.

$$2\ CH_3COCHNaCOOC_2H_5 + SO_4H_2 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\ CH_3COCH_2COOC_2H_5$$

Comp. interm. — ác.sulfúrico — sulfato de sodio — aceto-acetato de etilo

////////

3.- NORMAS O NIVEL DE CALIDAD A QUE SE AJUSTA O DEBE AJUSTARSE

- Norma IRAM-SAIPA 188-33. Aceites esenciales. Compuestos orgánicos sintéticos.

Objeto de esta norma: establecer las características del acetato de etilo, obtenido por síntesis, que se emplea en la preparación de esencias artificiales.

- Especificaciones del acetato de etilo RHODIA

Aspecto	Límpido, incoloro y libre de partículas en suspensión.
Peso específico 20/20ºC	0,901-0,902
Intervalo de destilación: hasta 75ºC	0%
Punto seco	80ºC
Acidez (en CH_3COOH)	Máximo 0,01% p/v
Agua	Miscible a 20ºC sin enturbiar con 19 volúmenes de nafta de peso específico a 20/20ºC de 0,694-0,695 e intervalo de destilación 60-90ºC

////////

4.- DIVERSOS METODOS DE OBTENCION

a.- Por esterificación del etanol con ácido acético

$$CH_3\text{-}COOH + CH_3\text{-}CH_2OH \rightleftharpoons H_2O + CH_3COOCH_2CH_3$$

ác.acético etanol agua acetato de etilo

Esta es la ruta clásica para la elaboración del acetato de etilo. Es una típica reacción de equilibrio gobernada por la ley de acción de masas, la mezcla ácido-alcohol es calentada hasta reflujo, y para acelerar la llegada al equilibrio se agregan sustancias tales como ácido sulfúrico y trifluoruro de boro que actúan como catalizadores.

Numerosos procesos operan en fase vapor en presencia de silicatos, fosfatos o materiales de intercambio iónico y otros operan en fase líquida. La esterificación directa del etanol con ácido acético es, de todas maneras, económicamente atractiva sólo cuando el etanol es obtenible a buen precio.

b.- Por desproporción del aldehido acético

En presencia de alcóxidos de aluminio, el aldehido acético se desproporciona para formar directamente el éster del correspondiente ácido y alcohol.

$$CH_3CHO + Al\ (OCH_2R)_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH\ (OCH_2R)\ O\ AL\ (OCH_2R)_2$$

aldehido acético — alcóxido de aluminio — compuesto intermedio

$$CH_3\text{-}CH\ (OCH_2R)\text{-}O\ Al\ (OCH_2R) + CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + Al\ (OCH_2R)_3$$

compuesto intermedio — aldehido acético — acetato de etilo — alcóxido de aluminio

La reacción de Tishchenko para convertir el aldehido acético en acetato de etilo fue en un principio trabajada como proceso técnico por el Consorcio para la Industria Electroquímica, y el catalizador de etilato de aluminio fue activado por agregados de cloruros de aluminio, zinc y hierro.

////////

5.- PRODUCTOS SUSTITUTIVOS

El acetato de etilo fue desplazado en parte por la metil-etil-cetona en los rubros pinturas, thinners y plásticos, debido al mayor poder disolvente y al menor precio comparativo y a sus diferentes densidades. Se reemplaza en pinturas en la relación de que 1,5 Kg.acetato equivale aproximadamente a 1 Kg. de metil-etil-cetona.

METIL ETIL CETONA

(butanona 2, MEK)

$CH_3-CO-C_2H_5$

Características de la metil etil cetona

La metil-etil-cetona es un líquido incoloro, estable, móvil, inflamable con un olor parecido al de la acetona. Fue encontrado originalmente en una mezcla denominada "aceite-luz-acetona", un subproducto de la industria de la destilación de la madera y actualmente se lo elabora sintéticamente a partir del sec-butanol. Su producción ha crecido constantemente a una producción de 75 millones de libras al año. Es completamente miscible con la mayor parte de los solventes orgánicos. Además, es miscible en todas proporciones con los solventes usuales de lacas, solventes latentes y diluyentes.

La MEK es de particular interés para la industria de los barnices superficiales y ha adquiredo amplia aceptación como solvente de la nitrocelulosa y las resinas vinílicas. La MEK es clasificada convenientemente como un solvente de bajo punto de ebullición y de rápida evaporación. La MEK es un solvente cortante excelentemente rápido para la nitrocelulosa y otros materiales usados en la elaboración de lacas. Su principal ventaja sobre solventes similares en lo que hace a velocidad de evaporación y bajo punto de ebullición reside en su superior sol-

////////

vencia la que permite la formulación de lacas con un mayor contenido de sólidos, de menor viscosidad y con mayor contenido diluyente. Además tiene buena "blush resistance" (resistencia al coloreo; resistencia a la condensación de humedad por diferencia de temperaturas), baja densidad y una alta pureza en comparación con otros solventes de rápida evaporación y bajo punto de ebullición, lo que hace que la MEK sea una elección preferida en la formulación de lacas. Estas dos últimas consideraciones son importantes para un punto de vista económico. Además, como los solventes son vendidos por peso, mientras que la base de lacas son vendidas por volúmen, los solventes de baja densidad tienen mayor valor unitario para el elaborador de lacas que los solventes de mayor densidad debido a la mayor cantidad de laca o thinner que se produce con solventes de baja densidad.

Así mismo, la mayor pureza de la metil-etil-cetona ofrece una ventaja al formulador de lacas porque puede incorporarse una cantidad mayor de solvente latente adicional lo que no ocurre con los ésteres de grado comercial y bajo punto de ebullición puesto que éstos ya contienen cantidades variables del alcohol del cual provienen.

Puesto que una laca nitrocelulósica está compuesta de varios solventes, diluyentes, plastificantes, resinas, pigmentos y nitroalgodones, la elección de dichos materiales y las proporciones en que deben emplearse depende tanto del uso pretendido como de su costo permisible. En tan compleja mezcla no hay un único componente responsable para una buena actuación sino, lo que es de principal importancia, es un balance apropiado para todos los constituyentes. Por ello, la elección de un solvente para lacas implica considerar no solamente su habilidad para disolver la nitrocelulosa, sino también su influencia sobre los otros ingredientes, y, finalmente, su efecto en la actuación de la laca como tal.

Propiedades físicas:

Punto de ebullición a 760 mm.Hg	79,6ºC
Velocidad de evaporación relativa (acetato de n-butilo = 1)	4,6
Punto de inflamación	25ºC

Punto de congelación	- 86,4ºC
Calor latente de vaporización	106,0 cal/gr
Solubilidad del agua en la MEK a 20ºC	23,4% en peso
Densidad relativa 20/20ºC	0,805-0,807
Calor específico a 20ºC	0,55 cal/gr
Acidez (como ácido acético)	0,0025 máx.
Pureza	99%
Límites de explosión	1,97%-10,2%
Calor de combustión	582 kcal/mol
Viscosidad a 15ºC	0,00423 poises
Rango de destilación (A.S.T.M.)	70-80,5ºC

Propiedades como solvente:

- El nitrato de celulosa, la etil celulosa, el acetato butirato de celulosa, el acetato propionato de celulosa, los metacrilatos, el acetato de polivinilo, el acetato de vinilo, los copolímeros cloruro de vinilo-acetato de vinilo, el polimetano, el poliestireno, el cloruro de polivinilo, y el caucho nitrilo son solubles en metil-etil-cetona.
- Disuelve muchas resinas naturales, sintéticas y gomas como las resinas acrílicas, las resinas epoxi, las resinas vinílicas, el kauri, manita, pontianac, copal, cumarona, canfor, dammar, "Amberol" y "gliptal".
- El acetato de celulosa es soluble bajo ciertas condiciones.
- El caucho clorado no es suficientemente soluble a efectos prácticos.

Usos directos:

- Como solvente en lacas nitrocelulósicas y otras composiciones de barnices superficiales.
- Como solvente extractante y cristalizante.
- En revestimientos vinílicos y acrílicos.
- Como agente de desencerado de petróleo.
- Como intermediario químico en la producción de aceleradores para la vulcanización del caucho.

Usos indirectos:

- En la elaboración de la metil pseudoionona.
- En la elaboración del diacetilo, que es usado en algunos países para dar sabor a la margarina.

6.- PROCESO Y LICENCIA UTILIZADOS POR LOS PRINCIPALES OFERENTES

Productor	Proceso
Atanor SAM	Por esterificación directa
Rhodia S.A.	Por esterificación directa

ACETATO DE BUTILO

(acetato de n-butilo)

1.- CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO

Este éster es un líquido incoloro con un característico olor a frutas. Es miscible con alcoholes, cetonas, ésteres y la mayoría de los solventes orgánicos comunes.

Propiedades físicas:

Acidez como acético	0,01% en peso máx.
Coeficiente de expansión cúbica	0,0006 por ºF
Color A.P.H.A.	10 máx.
Rango de destilación	123-128ºC
Punto de inflamación	82ºF
Calor de vaporización a 0ºC	73,8 Cal/gr
Punto de ebullición a 760 mm.Hg.	126,5ºC
Velocidad de evaporación relativa (n-butil acetato = 1)	1,00
Contenido en agua	2% máx.
Indice de refracción (20ºC)	1,3951
Solubilidad del agua en el solvente	2,88% en peso
Densidad relativa a 20/20ºC	0,879-0,883
Calor específico a 15-25ºC	0,505 cal/gr
Viscosidad a 20ºC	0,00693 poises
Peso por galón a 20ºC	7,76 lbs.
Solubilidad en agua a 20ºC	0,78% en peso

Propiedades como solvente:

El nitrato de celulosa, el caucho clorado, el poliestireno y el acetato de polivinilo, son solubles en acetato de butilo en una cantidad estimada como suficiente con propósitos técnicos; las soluciones obtenidas son tales que una clasificación por sedimentación, filtrado o centrifugación son practicables sin excesivas pérdidas. La etil celulosa es soluble bajo ciertas condiciones. El caucho y acetato de celulosa no son suficientemente solubles a efectos prácticos, en acetato de butilo. El acetato de n-butilo es un buen solvente

////////

para la nitrocelulosa, y ésteres de celulosa especialmente cuando es previamente mezclado con solventes activos o latentes. Optimo solvente de aceites, cebos, ceras, grasas vegetales, aceite de linaza, resinas vinílicas y acrilatos. Disuelve las resinas naturales Damar, goma-éster, Kauri, Elemi, manila, cumar, mastic, pontianac y sandarac. Disuelve parcialmente goma, laca, éster, copal y resinatos. En combinación con 20% de n-butanol, el acetato de butilo disuelve las resinas alquídicas inferiores altamente polimerizadas y el shellac. Debido a su poder de impartir baja viscosidad, su compatibilidad con la goma y sus buenas cualidades para el manipuleo, el acetato de n-butilo está clasificado entre los mejores solventes de punto de ebullición medio para la nitrocelulosa. Su volatilidad satisface las exigencias de un solvente de lacas puesto que ella es lo suficientemente alta como para salir rápidamente del film, y al mismo tiempo, lo suficientemente baja como para prevenir el coloreo. Al combinarse con el n-butanol prevee el coloreo de la goma, el coloreo del algodón y la congelación.

2.- USOS

2.1.- Usos directos:

- Se utiliza en la fabricación tíneres para barnices, lacas y esmaltes de ésteres de celulosa, como así también en las industrias del cuero natural y artificial, adhesivos y colas, extracción de aceites y grasas, perfumería y cosméticos.
- Se lo usa en la elaboración de papel revestido, lustres, vidrios o cristales de seguridad y en saboreantes.
- En la industria farmacéutica es usado para la extracción de antibióticos.

2.2.- Usos indirectos:

No considerables.

////////

3.- NORMA O NIVEL DE CALIDAD A QUE SE AJUSTA O DEBE AJUSTARSE

- Norma IRAM 1040 - N.I.O

Alcance de esta norma: esta norma se refiere al acetato de butilo normal que se utiliza en la preparación de pinturas, barnices y afines. Ver anexo.

- Especificaciones del acetato de butilo RHODIA.

Título	92% p/p mínimo
Peso específico 20ºC	0,876-0,878
Color	Máximo 20 APHA
Acidez (en CH_3COOH libre)	Máximo 0,03% p/v
Agua	Miscible a 20ºC sin enturbiar con 19 volúmenes de nafta de peso específico a 20/20ºC de 0,694-0,695 e intervalo de destilación 60-90ºC.
Rango de destilación	Hasta 120ºC-5% Hasta 128ºC-95%

////////

4.- DIVERSOS METODOS DE OBTENCION

- Por esterificación del butanol con ácido acético

$$CH_3-COOH + CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \longrightarrow H_2O + CH_3COOCH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

ác.acético n-butanol agua acetato de n-butilo

Esta es la ruta clásica para la elaboración del acetato de n-butilo.

////////

5.- PRODUCTOS SUSTITUTIVOS

El acetato de butilo que hasta 1968 fue el solvente mediano más utilizado en la fabricación de pinturas y thinners debió competir a partir de esa fecha en dicho campo con el acetato de isobutilo por razones de precio y con la metil-isobutil-cetona por razones técnicas, sobre todo en el campo de las lacas nitrocelulósicas.

A pesar de que el acetato de isobutilo se lo considera como un solvente de menor calidad que el de butilo, la mezcla de acetatos con "cellosolve" o con los solventes a base de cetonas alifáticas, su bajo precio y los nuevos aditivos que mejorarán su calidad permiten pensar para éste la existencia de un mercado interesante, siempre que la metil-isobutil-cetona no adquiera precios más accesibles en cuyo caso tanto éste como el acetato de butilo serían casi completamente desplazados.

La metil-isobutil-cetona sustituirá por su mayor poder disolvente y mejores cualidades, en el caso de que tenga precios accesibles, casi completamente al acetato de isobutilo, a algunos glicoles y desplazará en gran parte al acetato de n-butilo, fundamentalmente en las industrias de pinturas y thinners.

ACETATO DE ISOBUTILO

$$CH_3-COO-CH_2-CH\ (CH_3)_2$$

Propiedades físicas:

Acidez (como ác,acético)	0,03% en peso máx.
Color	incoloro
Rango de destilación	107-125ºC
Punto de inflamación	25ºC
Punto de ebullición a 760 mm.Hg.	116,1ºC

////////

Indice de refracción 20ºC	1,388
Solubilidad del agua en el solvente a 20ºC	2,7% en volúmen
Densidad relativa 20/20ºC	0,863-0,868
Peso por galón a 20ºC	7,20 lbs
Solubilidad en agua a 20ºC	2% en volúmen

Propiedadades como solvente:

- El nitrato de celulosa, la etil celulosa, el poliestireno y el acetato de polivinilo son solubles en una cantidad estimada como suficiente con propósitos técnicos, las soluciones obtenidas son tales que clasificación por sedimentación, filtrado o centrifugación son practicables sin excesivas pérdidas.
- El acetato de celulosa no es suficientemente soluble a efectos prácticos.

Aplicación en la industria:

Similar al acetato de n-butilo.

Especificaciones del acetato de isobutilo RHODIA:

Aspecto: límpido, incoloro, y libre de partículas en suspensión.

Título	93% p/p mínimo
Rango de destilación	la.gota: 108ºC; 95% 110-120ºC
Peso específico 20ºC	0,868-0,870
Color	máximo 20 APHA
Acidez (en CH_3COOH)	máximo 0,03% p/v
Agua	miscible a 20ºC sin enturbiar, con 19 volúmenes de nafta de peso específico a 20/20ºC de 0,694-0,695 a intervalo de destilación 60-90ºC

////////

METIL ISOBUTIL CETONA

(MIBK; Hexona; 4-Metilpentanona-2; 2-Metil 4-Pentanona)

$$CH_3-CO-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$$

Características del producto:

Aunque preparada por primera vez en 1849, la MIBK no fue elaborada sintéticamente y en gran escala hasta los últimos veinte años. Ella es un líquido estable, incoloro y clasificado como de punto de ebullición medio. La MIBK es miscible con la mayoría de los solventes orgánicos y con aceites minerales y vegetales. Cuando se compara su velocidad de evaporación con la del acetato de butilo, resulta ser algo mayor, por lo que la MIBK puede reemplazar a los ésteres o bien combinarse con ellos. Es usada en resinas del tipo vinílicas usadas en revestimientos para prevenir el gelatinado. En pinturas, 2 Kg. de acetato de isobutilo equivalen a 1 Kg. de MIBK.

Propiedades físicas:

Punto de ebullición a 760 mm.Hg.	115,9ºC
Color	incoloro
Velocidad de evaporación (acetato de n-butilo = 1)	1,5
Punto de inflamación	60ºF
Punto de congelación	-84,7ºC
Calor latente de vaporización	87 cal/gr
Solubilidad en agua a 20ºC	1,91% en peso
Solubilidad en agua en MIBK a 20ºC	2,81% en peso
Densidad relativa a 20/20ºC	0,799-0,804
Calor específico a 20ºC	0,46 cal/gr
Indice de refracción a 20ºC	1,3958
Peso por galón a 20ºC	6,68 lbs

////////

Acidez (como ác.acético)	0,02% en peso, máx.
Pureza	99% mín.
Calor de combustión	8910 cal/gr
Viscosidad a 25ºC	0,00546 poises
Rango de destilación (A.S.T.M.)	114-117ºC

Propiedades como solvente:

- El nitrato celulosa, el acetato butirato de celulosa, el acetato propionato de celulosa, la etil celulosa, el poliestireno, el acetato de polivinilo, las resinas epoxi, el poliuretano, el caucho nitrilo y el polietileno clorado son solubles en la metil isobutil centona.
- Los metacrilatos, el cloruro de polivinilo y el caucho clorado son parcialmente solubles.
- El acetato de celulosa es insoluble en MIBK.

Usos de la metil-isobutil-cetona:

Usos directos:

- Solvente para resinas sintéticas, nitrocelulosa y DDT.
- Extractante.
- En especialidades medicinales.
- Como agente de desencerado del petróleo.
- En pinturas y thinners.

Usos indirectos:

- En la elaboración del metil-isobutil-carbinol (MIBC)

$$CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_2CH\ (CH_3)_2 + H_2 \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_3\text{-}CHOHCH_2CH\ (CH_3)_2$$

MIBK hidrógeno MIBC

////////

El MIBC se usa como solvente latente en lacas nitrocelulósicas. Como agente de espuma en los procesos de flotación de minerales. Como un intermediario en la elaboración de sus acetatos y de aditivos de aceites lubricantes.

////////

6.- PROCESO Y LICENCIA UTILIZADOS POR LOS PRINCIPALES OFERENTES

El acetato de butilo ha sido fabricado en el país desde 1944 por Inquimar S.A.; Theco S.A.; García Alonso S.A.; Azucarera Argentina S.A.; Atanor SAM y Rhodia S.A.-

Actualmente lo producen juntamente con el acetato de isobutilo, las siguientes firmas:

Productor	Proceso
Atanor SAM	Por esterificación directa
Rhodia S.A.	Por esterificación directa

BIBLIOGRAFIA

Perfiles. Cámara de la Industria Química.

Shreve. Industrias del Proceso Químico.

Chemical Engineering. April 20, 1970. "Process Techology".

Folleto del servicio técnico RHODIA.

Methyl Ethyl Ketone. Shell Chemical Corporation.

Prelat, Carlos E. Tratado elemental de química orgánica.

Procédés de pétrochemie. Caractéristiques techiques et économiques. Publications de l'Institut Francais du pétrole. Technip.

Brownstein, Arthur M.U.S. Petrochemicals.

Industria y Química. Mercado Argentino de Solventes Industriales, por Jorge A. Gazzo y Alejandro B. Alfici.

Noticiero Químico. Año 1, Nº 21. 23 agosto 1971.

Miller S.A., Ethylene and its industrial derivatives.

Kirk y Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology.

Noller. Tratado de Química Orgánica.

Standford Publications.

4º Congreso Nacional y 1º Latinoamericano de Petroquímica.

E. Kilner, D.M. Samuel. Applied Organic Chemistry.

Chatfield H.W., Los barnices y sus constituyentes.

Mellan, Ibert. Industrial Solvents.

ANEXO

Norma IRAM 21 332

Setiembre de 1968

CDU 543

DROGAS PARA ANÁLISIS
Acetona $(CH_3)_2CO$

INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACIÓN DE MATERIALES
Chile 1192 - Buenos Aires - República Argentina

IRAM, INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACIÓN DE MATERIALES

DROGAS PARA ANÁLISIS

Acetona $(CH_3)_2CO$

CDU 543

Norma IRAM 21 332
Setiembre de 1968

A - NORMAS A CONSULTAR

A-1 Las características de las drogas empleadas en diversas determinaciones, se establecen en las siguientes normas:

a) ácido sulfúrico ..... IRAM 21 301
b) ácido clorhídrico ..... IRAM 21 302
c) ácido nítrico ..... IRAM 21 303
d) soluciones valoradas ..... IRAM 21 312
e) soluciones de reactivos ..... IRAM 21 316
f) soluciones de indicadores ..... IRAM 21 317
g) agua destilada ..... IRAM 21 322
h) ácido fosfórico ..... IRAM 21 324.

A-2 La técnica para efectuar la destilación se indica en la norma IRAM 21 315.

B - ALCANCE DE ESTA NORMA

B-1 Esta norma establece las características y métodos de ensayo de la acetona que se emplea como droga analítica.

D - CONDICIONES GENERALES

ASPECTO

D-1 A simple vista, el producto se presentará como un líquido móvil, limpido, incoloro, con olor característico.

ROTULADO

D-2 Cada envase llevará adosada una etiqueta en la que deberán figurar en forma visible, además de las que prescriben las disposiciones legales en vigencia, las indicaciones siguientes:

a) la marca registrada o el nombre y apellido o razón social del fabricante o del responsable de la comercialización del producto (representante, fraccionador, vendedor, importador, etc.);
b) el número de análisis de contralor;

c) la leyenda "acetona p.a.", la fórmula $(CH_3)_2CO$ y el peso molecular "PM 58";
d) el contenido neto, en volumen;
e) los requisitos, de acuerdo con la tabla.

E - REQUISITOS ESPECIALES

E-1 El producto deberá cumplir los requisitos siguientes:

Requisitos	Unidad	MÍN.	MÁX.	Método de ensayo
Ámbito de destilación	C	55,5	56,5	IRAM 21 315 y G-1
Residuo por evaporación	g/100 ml	-	0,0010	G-2
Solubilidad en agua	-	cumplirá el ensayo		G-3/4
Acidez, expresada como CH_3-COOH	g/100 ml	-	0,0020	G-5/7
Alcalinidad, expresada como NH_3	g/100 ml	-	0,0005	G-8/10
Aldehidos	-	cumplirá el ensayo		G-11/13
Alcohol metílico	-	cumplirá el ensayo		G-14/19
Sustancias reductoras del permanganato	-	cumplirá el ensayo		G-20/22
Impurezas reductoras	-	cumplirá el ensayo		G-23/25

F - INSPECCIÓN Y RECEPCIÓN

LOTES

F-1 La remesa se fraccionará en lotes constituídos por envases de igual contenido.

MUESTRA

F-2 De cada lote se elegirán tres envases al azar. En caso que el contenido de un envase no alcance para efectuar las determinaciones, se elegirá el número de envases necesarios. La cantidad de muestra extraída para cada una de

las partes, según F-3, deberá ser suficiente como para poder repetir las determinaciones analíticas, si fuera necesario.

F-3 Los envases así separados se sellarán convenientemente, dejándose constancia del nombre del proveedor, fecha de recepción, descripción del producto y todos aquellos datos que se consideren necesarios para precisar e identificar al producto. Un tercio de dichos envases quedará en poder del comprador, otro en el del vendedor y el restante, que también quedará en poder del comprador, se reservará para casos de discrepancia.

RECHAZO

F-4 Si al efectuar las determinaciones se obtuvieran resultados que no concuerdan con lo establecido en el capítulo E y existiera acuerdo con respecto a los valores experimentales obtenidos, se rechazará el lote correspondiente. Si no hubiera concordancia con respecto a los valores experimentales obtenidos, se repetirán el o los ensayos en cuestión sobre la porción de muestra reservada para los casos de discrepancia, la que será ensayada por las partes en forma conjunta o remitida a un árbitro, de acuerdo a lo que se convenga. Si alguno de estos ensayos realizados sobre esta porción no diera resultado satisfactorio, se rechazará el lote correspondiente.

G - MÉTODOS DE ENSAYO

ÁMBITO DE DESTILACIÓN

Procedimiento

G-1 Se destilan con llama muy pequeña 300 ml de muestra en un balón de 500 ml, con un refrigerante enfriado con hielo, de modo de destilar ese volumen en no menos de 90 min, según se indica en la norma IRAM 21 315. La diferencia entre las temperaturas, cuando han destilado el 5 % y el 95 % del volumen, no debe exceder de 0,5 C, incluyendo la temperatura teórica del punto de ebullición de la acetona.

RESIDUO POR EVAPORACIÓN

Procedimiento

G-2 En una cápsula tarada, se evaporan en un baño maría, 100 ml de muestra y luego se seca el residuo a 105 C ± 2 C durante 30 min. Se enfría en desecador y se pesa al 0,1 mg.

SOLUBILIDAD EN AGUA

Procedimiento

G-3 Se mezcla 1 volumen de muestra con 19 volúmenes de agua destilada.

Interpretación

G-4 Se considera que la muestra cumple el requisito cuando la solución permanece transparente al cabo de 30 min.

ACIDEZ

Reactivos

G-5 Para efectuar esta determinación son necesarios los reactivos si-

a) agua destilada (IRAM 21 332);
b) solución indicadora de fenolftaleína (IRAM 21 317);
c) solución 0,1 N de hidróxido de sodio (IRAM 21 312).

Procedimiento

G-6 Se diluyen 100 ml de muestra con 50 ml de agua destilada y se añaden 2 gotas de solución de fenolftaleína. Luego se valora con solución 0,1 N de hidróxido de sodio hasta aparición de una coloración rosada.

Cálculo

G-7 La acidez, expresada como ácido acético, se calcula con la fórmula siguiente:

$$A = \frac{0{,}060 \times V_1 \times N}{V}$$

siendo:

A la acidez expresada como ácido acético, en gramos por 100 ml
V_1 el volumen de solución de hidróxido de sodio empleado en la valoración, en mililitros
N la normalidad de la solución de hidróxido de sodio
V el volumen de la muestra, en mililitros.

ALCALINIDAD

Reactivos

G-8 Para efectuar esta determinación son necesarios los reactivos siguientes:

a) agua destilada (IRAM 21 322);
b) solución indicadora de rojo de metilo (IRAM 21 317);
c) solución 0,1 N de ácido clorhídrico (IRAM 21 312).

Procedimiento

G-9 Se mezclan 100 ml de muestra con 50 ml a 100 ml de agua destilada y se añade 1 gota de solución indicadora de rojo de metilo. Se valora con solución 0,1 N de ácido clorhídrico hasta viraje del indicador.

Cálculo

G-10 La alcalinidad, expresada como amoníaco, se calcula con la fórmula siguiente:

$$A = \frac{0{,}017 \; V_1 \; N}{V} \; 100$$

siendo:

A la alcalinidad, expresada como amoníaco, en gramos por 100 ml
V_1 el volumen de solución de ácido clorhídrico empleado en la valora-

N la normalidad de la solución de ácido clorhídrico
V el volumen de la muestra, en mililitros.

ALDEHIDOS

Reactivos

G-11 Para efectuar esta determinación es necesario disponer de una solución de nitrato de plata amoniacal (IRAM 21 316).

Procedimiento

G-12 Se mezclan 10 ml de muestra con 5 ml de solución de nitrato de plata amoniacal y se deja en reposo durante 15 min, protegiendo el líquido de la acción de la luz.

Interpretación

G-13 Se considera que la muestra cumple el requisito cuando no se produce precipitado ni coloración parda.

ALCOHOL METÍLICO

Reactivos

G-14 Para efectuar esta determinación son necesarios los reactivos siguientes:

a) solución (1 + 9) de ácido fosfórico, preparada con un ácido que cumple con la norma IRAM 21 324;
b) solución al 5 % de permanganato de potasio;
c) solución al 10 % de bisulfito de sodio;
d) solución (3 + 1) de ácido sulfúrico;
e) solución al 1 % de ácido cromotrópico.

Procedimiento

G-15 Se diluyen 10 ml de acetona con agua destilada hasta obtener 100 ml.

G-16 En un tubo de ensayo se pipetea 1 ml de esta solución y se le añaden 0,2 ml de solución (1 + 9) de ácido fosfórico y 0,25 ml de solución al 5 % de permanganato de potasio. Se agregan 0,3 ml de solución al 10 % de bisulfito de sodio y se agita hasta que se decolore.

G-17 Se añaden lentamente 5 ml de solución (3 + 1) de ácido sulfúrico enfriado con hielo, manteniendo la mezcla fría mientras se agrega el ácido.

G-18 Se agrega 0,1 ml de solución al 1 % de ácido cromotrópico, se mezcla y se calienta a baño maría durante 20 min.

Interpretación

G-19 Se considera que la muestra cumple el requisito correspondiente cuando no aparece color azul.

SUSTANCIAS REDUCTORAS DEL PERMANGANATO

Reactivos

G-20 Para efectuar esta determinación es necesario disponer de una solución 0,1 N de permanganato de potasio (IRAM 21 312).

Procedimiento

G-21 A 100 ml de muestra se le añade 1 ml de solución 0,1 N de permanganato de potasio y se deja durante 2 h en reposo a 25 C, al abrigo de la luz.

Interpretación

G-22 Se considera que la muestra cumple el requisito cuando la coloración rosada no desaparece completamente transcurrido ese lapso.

IMPUREZAS REDUCTORAS

Reactivos

G-23 Para efectuar esta determinación es necesario disponer de una solución al 0,5 % de dicromato de potasio en ácido nítrico.

Procedimiento

G-24 Se mezcla 1 ml de acetona con 3 ml de solución al 0,5 % de dicromato de potasio en ácido nítrico en un tubo de ensayo y se deja reposar a 15 C la mezcla.

Interpretación

G-25 Se considera que la muestra cumple el requisito cuando no aparece coloración azul o violeta.

A N T E C E D E N T E S

En el estudio de esta norma se han tenido en cuenta los antecedentes siguientes:

Reagent Chemicals and Standards-Rosin
Reactivos Químicos - NOrmas A.C.S.
Normas Analar para Reactivos Químicos
Laboratorios Hickethier y Bachmann: Determinaciones experimentales efectuadas.

Norma IRAM-SAIPA

Julio de 1974

CDU 668.5

ACEITES ESENCIALES

COMPUESTOS ORGANICOS SINTETICOS

Acetato de etilo

INSTITUTO ARGENTINO DE NACIONALIZACIÓN DE MATERIALES

SAIPA

SOCIEDAD ARGENTINA DE INVESTIGACIÓN DE PRODUCTOS AROMÁTICOS

Editada por IRAM. Queda hecho el depósito que marca la ley Nº 11 723 – Prohibida la reproducción

Chile 1192 Buenos Aires REPÚBLICA ARGENTINA

El estudio de esta norma ha estado a cargo de los respectivos organismos, integrados en la forma siguiente:

Subcomité de Aceites esenciales (Sc. 18 600 b)

Integrante	Representa a:
Dr. E. Dedaumine	EUMA S.A.
Dr. N. Caballero	Coca-Cola
Sr. B. Fígoli	Eypar S.A.
Dr. I. Mizrahi	SAIPA
Dr. A. Palma	Laboratorios Palma
Sr. A. Testorelli	Dto. de Qca. del Ministerio de Hacienda
Dr. E. Ruiz	Colgate-Palmolive
Dra. C. Cerrotti de Muñoz	Instituto IRAM

Comité General de Normas (C.G.N.)

Dr. E. J. Dachmann	Ing. S. Mardyks
Dr. E. Catalano	Dr. E. Miró
Ing. D. L. Donegani	Prof. M. A. Rodríguez
Ing. Agr. J. A. Fernández	Ing. C. Schulte
Dr. J. García Fernández	Ing. M. Wainsztein
Dr. A. Grosso	Prof. M. Mestanza
Ing. A. Klein	

A N T E C E D E N T E S

En el estudio de esta norma se han tenido en cuenta los antecedentes siguientes:

I. Bassiri – Introducción al estudio de los perfumes

E. Guenther – The Essential Oils (1949)

G. Fenaroli – Sostanze Aromatiche Isolate e Sintetiche (1963 – Vol. II)

A. Montes – Analítica de los productos aromáticos (1961 – Vol. II)

A. Venturi – Sustancias Aromáticas

Código Alimentario Argentino (1971)

IRAM, INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACION DE MATERIALES

SAIPA, SOCIEDAD ARGENTINA DE INVESTIGACION DE PRODUCTOS AROMATICOS

ACEITES ESENCIALES

COMPUESTOS ORGANICOS SINTETICOS

Acetato de etilo

CDU 668.5

Norma IRAM-SAIPA N 186-33
Julio de 1974

1 - NORMAS A CONSULTAR

IRAM	TEMA
18 501	Muestreo
18 503	Rotulado
18 504	Densidad relativa
18 512	Índice de ésteres
IRAM-SAIPA	
N 186-01	Valoración olfatoria
N 189-09	Residuo no volátil
N 189-10	Ámbito de ebullición

2 - OBJETO

2.1 Establecer las características del acetato de etilo, obtenido por síntesis, que se emplea en la preparación de esencias artificiales.

3 - DEFINICIONES

3.1 Acetato de etilo. Compuesto orgánico, de fórmula $CH_3COOCH_2CH_3$ y masa molecular relativa 88,1.

4 - CONDICIONES GENERALES

4.1 CARACTERES. El producto se presentará como un líquido incoloro, transparente, de olor característico.

GNS

4 - REQUISITOS

4.1 El producto cumplirá con los requisitos de la tabla siguiente:

REQUISITOS	Unidad	Mín.	Máx.	Métodos de ensayo
Ésteres, expresados como acetato de etilo	%	99	-	IRAM 16 512
Densidad relativa a 20°C/20°C	-	0,899	0,904	IRAM 16 504
Residuo no volátil	%	-	0,02	IRAM-SAIPA N 189-09
Ámbito de ebullición	°C	76	77	IRAM-SAIPA N 189-10
Valoración olfatoria	-	Olor igual al de la muestra convenida		IRAM-SAIPA N 106-01

6 - INSPECCION Y RECEPCION

6.1 MUESTRA. La muestra se extraerá según la norma IRAM 16 501 y tendrá una masa no menor de 50 g. La misma se fraccionará en porciones de igual masa, en número igual al de las partes directamente interesadas en la transacción, efectuándose los ensayos sobre la porción de muestra reservada para el comprador. Además, se reservará otra porción para los casos de discrepancia, que también quedará en poder del comprador.

6.2 RECHAZO. Si la porción de la muestra ensayada no cumpliera con uno o más de los requisitos establecidos en el capítulo 5, y existiera acuerdo con respecto a los valores experimentales obtenidos, se rechazará el lote. Si no hubiera concordancia con respecto a los valores experimentales obtenidos, se repetirán el o los ensayos en cuestión sobre la porción de muestra reservada para los casos de discrepancia, la que será ensayada por las partes en forma conjunta o remitida a un árbitro, de acuerdo con lo que se convenga. Si alguno de los ensayos realizados sobre esta porción no diera resultado satisfactorio se confirmará el rechazo.

6.3 SELLO IRAM. Cuando el cumplimiento de las exigencias de la presente norma esté garantizado por tener el producto el Sello IRAM de conformidad con norma IRAM, la recepción podrá efectuarse sin necesidad de inspección.

GNS

7 - METODOS DE ENSAYO

7.1 ESTERES. Los ésteres se determinan según la norma IRAM 18 512, teniendo en cuenta que su masa molecular relativa es 69,1.

8 - MARCADO, ROTULADO Y EMBALAJE

8.1 ROTULADO. El rotulado de los envases cumplirá con lo establecido en la norma IRAM 10 503. Además llevará el Sello IRAM, cuando el fabricante haya obtenido el derecho a usarlo.

Nota: El Sello IRAM, de conformidad con norma IRAM, puede ser usado únicamente por los fabricantes que han sido licenciados por el Instituto IRAM, bajo las condiciones del Estatuto General del Sello IRAM de conformidad con norma IRAM y de las reglamentaciones respectivas. La presencia del Sello IRAM sobre un producto asegura que el mismo ha sido fabricado para cumplir con las exigencias de la norma IRAM respectiva y que está sujeto a un sistema de supervisión, control y ensayo. Este sistema incluye inspecciones periódicas o permanentes en la planta del fabricante y la extracción de muestras en el comercio para su ensayo.

* * * * * * * * * * *

GNS

SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NORMA IRAM OFICIAL
sancionada por la
COMISIÓN DE UNIFORMACIÓN DE MATERIALES

ACETATO DE BUTILO NORMAL

C. D. 661.731.9

1040 - N. I. O.
Setiembre de 1947

A - NORMAS A CONSULTAR

A-1 IRAM 1006, Aguarrás mineral.
A-2 IRAM 1022, Extracción de muestras de pinturas, barnices y afines.
A-3 IRAM 1038, Acetato de amilo sintético y de fúsel.

B - ALCANCE DE ESTA NORMA

B-1 Esta norma se refiere al acetato de butilo normal que se utiliza en la preparación de pinturas, barnices y afines.

C - DEFINICIONES

C-1 *Acetato de butilo normal.* Es el producto constituído esencialmente por el éster acético del alcohol butílico normal y que responde a los requisitos de esta norma.

D - CONDICIONES GENERALES

D-1 El producto, observado a simple vista, será límpido, incoloro, sin sedimento y de suave olor característico a frutas.

D-2 En cada partida se certificará, en el rótulo del producto, la riqueza en éster en acetato de butilo correspondiente al mismo.

E - REQUISITOS ESPECIALES

E-1 El producto cumplirá los requisitos siguientes:

Requisito	Mínimo	Máximo	Método
Peso específico a 20/20°C	0,872	0,888	Según la norma IRAM 1038
Acidez (en ácido acético)	—	0,03 %	
Riqueza en éster (en peso de acetato de butilo)	88 %	—	
Residuo por evaporación, en 100 ml	—	5 mg	
Agua	No acusará turbiedad		
Rendimiento por destilación a 760 mm de mercurio	95 %	—	G-1

F - INSPECCIÓN Y RECEPCIÓN

F-1 La muestra se extraerá según la norma IRAM 1022 y tendrá un volumen no menor de 1,5 litros.

G - MÉTODOS DE ENSAYO

G-1 El rendimiento por destilación se determina según la norma IRAM 1006, pero entre 110 y 130°C. Las temperaturas de ensayo se corrigen por diferencias de presión atmosférica mediante la adición o sustracción de 0,4°C por cada 10 mm o fracción mayor de 5 mm de mercurio por arriba o por debajo de la presión atmosférica normal (760 mm de mercurio). **Rendimiento por destilación**

H - INDICACIONES COMPLEMENTARIAS

H-1 La unidad de medida en las transacciones será el kilogramo.

Queda hecho el depósito que marca la ley N° 11.723. Prohibida la reproducción.

REPÚBLICA ARGENTINA
MINISTERIO DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NORMA IRAM OFICIAL
sancionada por la
COMISIÓN DE UNIFORMACIÓN DE MATERIALES

ALCOHOL BUTÍLICO NORMAL

C. D. 661.725.4

1039 - N. I. O.
Julio de 1948

A - NORMAS A CONSULTAR

A-1 IRAM 1006, Aguarrás mineral.

A-2 IRAM 1022, Extracción de muestras de pinturas, barnices y afines.

B - ALCANCE DE ESTA NORMA

B-1 Esta norma se refiere al alcohol butílico normal que se utiliza en la preparación de pinturas, barnices y afines.

C - DEFINICIONES

C-1 *Alcohol butílico normal.* Es el producto constituido esencialmente por 1-butanol y que responde a los requisitos de esta norma.

D - CONDICIONES GENERALES

D-1 El producto, observado a simple vista, será límpido, incoloro y sin sedimento.

E - REQUISITOS ESPECIALES

E-1 El producto cumplirá los requisitos siguientes:

	Mínimo	Máximo	Método
Peso específico a 20/20° C	0,807	0,815	G-1
Residuo por evaporación, en 100 ml	—	5 mg	G-2
Rendimiento por destilación a 760 mm de mercurio	95 %	·	G-3
Acidez (en ácido acético)	-	0,03 %	G-4
Agua	No acusará turbiedad		G-5

F - INSPECCIÓN Y RECEPCIÓN

F-1 La muestra se extraerá según la norma IRAM 1022 y tendrá un volumen no menor de 1,5 litros.

G - MÉTODOS DE ENSAYO

G-1 El peso específico se determina con balanza de Mohr-Westphal o picnómetro. Si la temperatura fuera diferente de 20°C, el peso específico a 20/20°C se calcula con la ecuación: **Peso específico**

$$\text{p. e. } 20/20°C = \text{p. e. } t/t°C + 0{,}0007\ (t° - 20)$$

en la cual p. e. t/t°C es el peso específico hallado a la temperatura t°C.

G-2 El residuo por evaporación se verifica según la norma IRAM 1006. **Residuo por evaporación**

G-3 El rendimiento por destilación se determina según la norma IRAM 1006, pero entre 115 y 118°C. Las temperaturas de ensayo se corrigen por diferencias de presión atmosférica mediante la adición o sustracción de 0,4°C por cada 10 mm o fracción mayor de 5 mm de mercurio, por arriba o por debajo de la presión atmosférica normal (760 mm de mercurio). **Rendimiento por destilación**

Queda hecho el depósito que marca la ley Nº 11.723. Prohibida la reproducción.

Acidez

G-4 La acidez se determina colocando 50 ml de producto en un Erlenmeyer apropiado y se valora con solución 0,1 *N* de hidróxido de potasio en alcohol 96 %, usando como indicador solución de fenolftaleína al 1 % en alcohol de 95-96 %. Con el resultado de la valoración asegurado al 0,1 ml y el peso específico del producto en examen, se calculan los gramos de ácido acético correspondientes a 100 g de producto.

Agua

G-5 Para comprobar la ausencia de agua se colocan 5 ml del producto en una probeta cilíndrica de 100 ml de capacidad, se completa el volumen con nafta incolora (p. e. 20/20°C = 0,733/0,739) y se agita enérgicamente manteniéndola aproximadamente a 20°C. Durante el ensayo no debe producirse enturbiamiento.

H - INDICACIONES COMPLEMENTARIAS

H-1 La unidad de medida en las transacciones será el kilogramo.