



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



"TEORIA DE MODULOS BASICOS COMO TECNICA  
EN EL ANALISIS DE PROCESOS Y SU POTENCIAL  
DE ADAPTACION EN MEXICO".

EXAMENES PROFESIONALES  
DE QUIMICA

## T E S I S

Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

MARCO ANTONIO FLORES DELGADO

Tomo I

México, D. F.

1983



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## INDICE

	Pág.
1.- Introducción.	1
1.1.- Objetivos.	3
1.2.- Metodología.	4
1.3.- Antecedentes.	7
1.3a.- Estudio de Demanda Tecnológica 1977-1982.	7
1.3b.- Listado de Proyectos.	21
2.- Descripción de la Teoría de Módulos Básicos.	24
2.1- Primera Etapa. Estudio del producto.	28
2.2- Segunda Etapa. Estudio de las materias primas disponibles.	30
2.3.- Tercera Etapa. Estudio de las reacciones alternativas.	32
2.4.- Cuarta Etapa. Estudio de las necesidades de separación y purificación.	37
2.5.- Quinta Etapa. Estudio de los sistemas auxiliares.	41
3.- Potencial de Adaptación.	
3.1.- Criterios fundamentales en la adaptación de tecnología.	44
4.- Módulos Básicos para Proyectos de inversión grande, mediana y pequeña con tecnologías de proceso, operación, producto y equipo.	52
5.- Análisis del Potencial de Adaptación para las tecnologías propuestas.	723
6.- Comentarios y Conclusiones.	817,855
Bibliografía.	

INDICE DE PRODUCTOS. (1)

Producto	Descripción de las tecnologías (pág.)	Potencial de Adaptación (pág)	Comentarios. (pág.)
Urea	64	724	818
Acido Acético	83	728	819
Metil Aminas	91	731	821
Poliestireno	100	733	822
Ac. Tereftálico	124	736	824
Acetaldehido	143	737	825
Acrilonitrilo	157	743	826
Amoniaco	211	746	827
Benceno	232	749	828
Cumeno	244	-	-
Cloruro de Vinilo	252	752	829
Etilbenceno	268	757	831
Estireno	239	754	830
Etileno	312	760	832
Metanol	353	763	833
Oxido de Etileno	380	766	835
P-Xileno	409	769	836
Poliestileno	443	772	837
Tetracloruro de Carbono	4.9	775	838
Acido Acrílico	511	775	839
Oxido de Propileno	523	781	840
Propileno	542	784	841
Polipropileno	551	787	842



Producto	Descripción de las tecnologías (pag.)	Potencial de Adaptación (pag.)	Comentarios. (pag.)
Butadieno	588	-	-
Tolueno	600	-	-
Pentaeritritol	608	790	-
Formaldehido	618	793	-
Eteres de Etilen-glicol	630	796	844
Nitrato de Amonio	639	799	845
Anilina	653	802	846
Policaprolactama	667	805	841
Parafinas Cloradas	671	-	-
Ciclohexano	681	808	848
Anhidrido Ftálico	706	811	849
Alcohol Polivinílico	720	814	850

(1) Para facilitar la localización de los productos y de las tecnologías estudiadas, se presenta este índice.

## 1.- INTRODUCCION

Dada la situación actual de los países en desarrollo, surge la necesidad inmediata de establecer nuevos mecanismos para desarrollar tecnología. Para ello es primordial contar con el objetivo de la autodeterminación tecnológica, esto es, tener capacidad tecnológica para seleccionar, negociar, adaptar, y asimilar tecnología importada, así como también generar tecnología apropiada a las necesidades de la sociedad.

Entendiéndose como capacidad tecnológica el nivel de excelencia alcanzado por cada uno de los elementos que forman la infraestructura tecnológica sumado al nivel de integración que tienen entre ellos.

Hay diez elementos tecnológicos y están divididos en dos grupos, cuatro elementos estructurales que sirven como marco de referencia para la acción de otros seis, que se desarrollan sobre aspectos tecnológicos determinados. Los elementos estructurales son:

-Políticas gubernamentales. Establecen los objetivos y estrategias a nivel nacional en todos los órdenes.

-Recursos humanos. Su eficiente preparación en el sentido deseado se reflejará en los otros seis elementos tecnológicos.

-Técnicas administrativas. Uno de los más graves problemas de los sistemas tecnológicos es la pobreza de organización y coordinación de esfuerzos.

-Servicios de información. Hoy en día no se puede pensar en un sistema tecnológico sin el soporte de informa-

ción precisa y actualizada.

Los otros seis elementos cuya interacción, apoyada por los elementos estructurales produce los resultados tecnológicos son:

-Investigación. La mayor parte de la investigación que se hace en el mundo está condicionada a la posibilidad de aplicar los conocimientos a una estructura económica social, sobre todo la investigación tecnológica.

-Desarrollo. La idea de que toda innovación tiene su origen en la investigación básica es falsa; multitud de innovaciones se llevan a cabo en los más diversos medios utilizando conocimientos existentes, sean científicos o empíricos.

-Ingeniería. La ingeniería es la utilización estructurada y ordenada por disciplinas de los conocimientos que conducen a producir bienes y servicios.

-Fabricación de equipo. La capacidad de producir el equipo industrial que la sociedad demanda corre paralela a su capacidad de asimilar tecnología.

-Producción. Por sus consecuencias inmediatas y su valor es el elemento del sistema tecnológico de mayor importancia económico y social.

-Comercialización. Las más brillantes ideas sobre tecnologías y productos se pierden si no se cuenta con canales adecuados de promoción y distribución.

Todos estos elementos están interrelacionados, y la medida de la capacidad tecnológica de un país está dada por el efecto sinérgico de todos ellos.

### 1.1.- Objetivos.

La tarea de seleccionar, transferir, adaptar y desarrollar tecnologías químicas a nuestro medio tropieza con la falta de metodología adecuada.

La teoría de MODULOS BASICOS se origina en la necesidad de proporcionar un sistema rápido y eficiente para analizar un proceso dividiéndolo en sus partes fundamentales con el fin de simplificar la adaptación o bien la selección de tecnología.

El estudio de los MODULOS BASICOS que se lleva a cabo mediante un desarrollo iterativo, pretende en su etapa preliminar proporcionar información suficiente sobre la viabilidad del proyecto.

Los MODULOS BASICOS tienen la ventaja de que con la misma metodología cubren el estudio de procesos nuevos o de procesos ya existentes mediante la apertura del paquete tecnológico.

Así pues el objetivo central de la presente tesis es el de identificar que tipo de tecnología posiblemente será más favorable a partir de una información lo suficientemente general de la cual más adelante y en el capítulo referente a la descripción de la teoría de MODULOS BASICOS y al de POTENCIAL DE ADAPTACION se hablará con más detalle.

Los módulos presentados son cinco, estando dos de ellos relacionados con el medio (especificaciones del producto y materias primas disponibles) y tres relacionados con el tipo de tecnología (reacción, separación y sistemas auxiliares).

## 1.2.- Metodología.

La mecánica a desarrollar para llevar a cabo el objetivo antes mencionado puede resumirse como a continuación se describe:

-Inicialmente se consideró una lista de proyectos -- resultado de un estudio de Demanda Tecnológica en la Industria Química para el período 1977-82 realizado por el Grupo de Desarrollo de Tecnología de la UNAM. Estos proyectos-- a su vez involucran productos con tecnologías de proceso, -- operación, equipo y producto clasificados según el tamaño -- de la inversión ya sea grande, mediana o pequeña.

-Una vez identificado el producto se investigó el -- proceso representativo de acuerdo a la disponibilidad de -- materias primas para la manufactura de dicho producto.

-Para el proceso establecido se presentan los cinco Módulos Básicos.

-Paralelamente se investigó la disponibilidad de -- tecnologías que no necesariamente utilizaban las materias -- primas del proceso establecido en el país. Estas tecnologías representan las principales firmas licenciantes publicadas-- en el período 1977-81 en revistas especializadas.

-Para cada producto se hace mención de las tecnolo-- gías involucradas, reali--ando una descripción del proceso -- y presentando el diagrama de flujo correspondiente para una mejor comprensión.

-Se fijan los criterios de adaptación y mediante -- una tabla comparativa incluyendo las diferentes tecnologías se detecta la presencia de factores que puedan en determi -- nado momento favorecer la elección de algún proceso en par-- ticular.

- Con éste cuadro de resultados se procede a comentar cada uno de los criterios que se vean involucrados en el proceso.

- Finalmente se muestran los resultados a nivel porcentual de la contribución de cada tecnología.

La secuencia anteriormente descrita puede quedar representada en la fig. No. 1.1

Cabe hacer mención que ésta metodología es aplicable para la etapa preliminar a la Ingeniería Básica de un proceso, o sea en la etapa de selección de una tecnología y que puede ser de utilidad para aquellas personas que sin necesidad de tener un conocimiento profundo del proceso, puedan en ciertas circunstancias manejar la información que aquí se propone y así tomar una decisión.

**ESQUEMA DE DESARROLLO EN EL  
MANEJO DE INFORMACION**

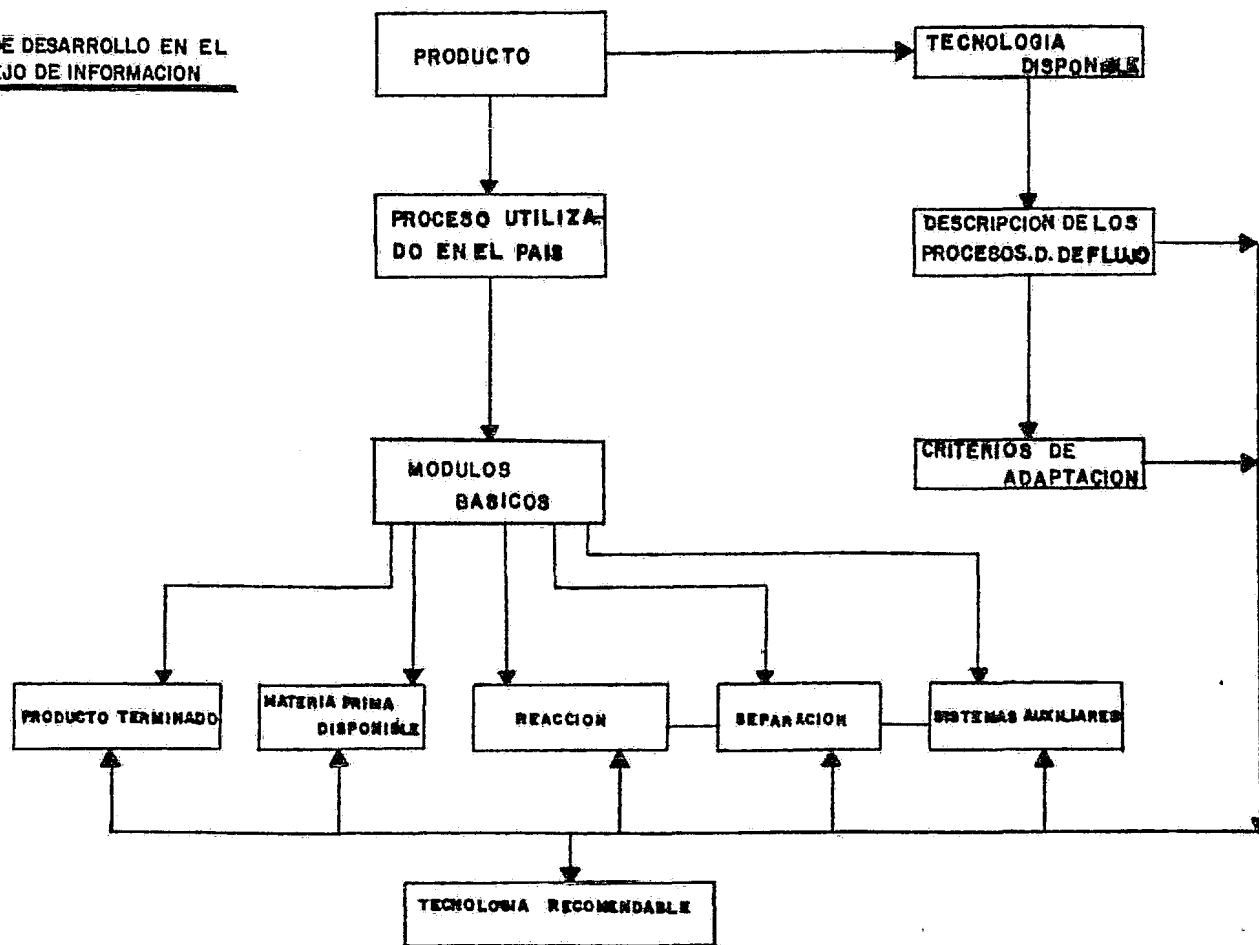


FIG. No. II

### 1.3.- Antecedentes .

#### 1.3.a.- Estudio de Demanda Tecnológica 1977-1982

Considero oportuno hacer mención a ciertos temas incluidos en el estudio de "Demanda Tecnológica en la Industria Química 1977-1982", realizado por el Grupo de Desarrollo de Tecnología y presentado en el I Seminario Latinoamericano sobre técnicas, procedimientos y formas de organización para la transferencia de tecnología, ya que éstos darán pauta al factor de motivación para la realización del análisis que se pretende.

El estudio antes mencionado plantea los objetivos y metodología de Demanda Tecnológica así como la mecánica de la Metodología en la Industria Química, del cuál se destaca lo siguiente:

Al implantar un régimen de planeación dentro de la industria, siempre se hace referencia a la inversión que será necesaria para satisfacer la producción deseada y generalmente se presupone que el factor tecnológico estará disponible por sí solo en el momento que se requiera.

Dicho factor o factores que hay que tener definidos y ubicados en los proyectos industriales y que significan un paso importante hacia la consolidación de una tecnología apropiada son:

- 1.- Prioridades de Desarrollo
- 2.- Caracterización de la Tecnología
- 3.- Cuantificación de la Tecnología

Estos tres factores que juegan un papel importante en las estrategias de planeación tecnológica, han sido du -



rante mucho tiempo manejados al azar, conforme se fué necesitando, sin tomar como base una metodología que por sus resultados observados y consecuencias a futuro se vuelve necesario poner en práctica.

Prioridades de desarrollo.- México tiene diferencias básicas tanto en recursos como en capacidades que exigen de un análisis para que los recursos limitados de capital y personal capacitado sean encauzados hacia la solución de los problemas de mayor impacto social y económico. No todas las necesidades pueden y deben ser satisfechas simultáneamente, ni en la misma forma que han sido resueltas en otros países.

Caracterización de la tecnología.- Es común que al hablar del problema tecnológico se haga en términos genéricos pero la tecnología tiene diferencias e interacciones que requieren de tratamientos diferentes y que es obvio que no es igual la tecnología de procesos petroquímicos que la involucrada en la extrusión de plásticos por ejemplo.

Cada día se hace más evidente la necesidad de discriminar y distinguir tecnologías. El hecho de pretender abarcar bajo un solo tratamiento toda la tecnología ha hecho imprácticas las legislaciones que hacen caso omiso de las características peculiares de cada tecnología.

En la metodología que se propone se describen las tres dimensiones que tipifican o caracterizan una tecnología y los diferentes mecanismos de adquisición de la misma.

Tipificar la tecnología.- Los recursos humanos en calidad y en cantidad son la parte más difícil de evaluar con precisión para complementar los programas de desarrollo

y el contar con ellos cuando se necesiten presupone haber -  
pensado con años de anticipación en su preparación.

#### Metodología del estudio de demanda tecnológica.

Las fronteras que tiene este estudio dentro del modelo de planeación tecnológica se visualizan gráficamente en la fig. No.1.2 . Brevemente descrito funciona como sigue: De la situación política, económica y social de México surgen los planes y programas de desarrollo tecnológico, que tienen una fuerte influencia sobre las oportunidades de desarrollo que, además son identificadas por otras muchas fuentes. Estas oportunidades concretas ya identificadas plenamente son filtradas por un análisis de MODULOS BASICOS, que algunas veces se hace en forma sistemática y otras aleatoriamente.

El efectuar en forma sistemática el análisis de MODULOS BASICOS para cada oportunidad industrial permite contar con suficiente información para pasar a la siguiente etapa que consiste en análisis de plausibilidad, caracterización tecnológica y de recursos humanos que proporcionan información necesaria para el módulo de decisión, donde se alimentan los datos de los recursos disponibles y del análisis de lo que se ha hecho o se va hacer, contra lo que se debe de hacer. De este módulo de decisión surgen las resoluciones de qué se debe hacer en cuanto a los proyectos ya -- identificados y en cuanto a la orientación que deben tener los programas de desarrollo tecnológico, que a su vez orientarán la identificación de oportunidades.

#### Módulos Básicos.

Es evidente que un análisis global de todo un sec -

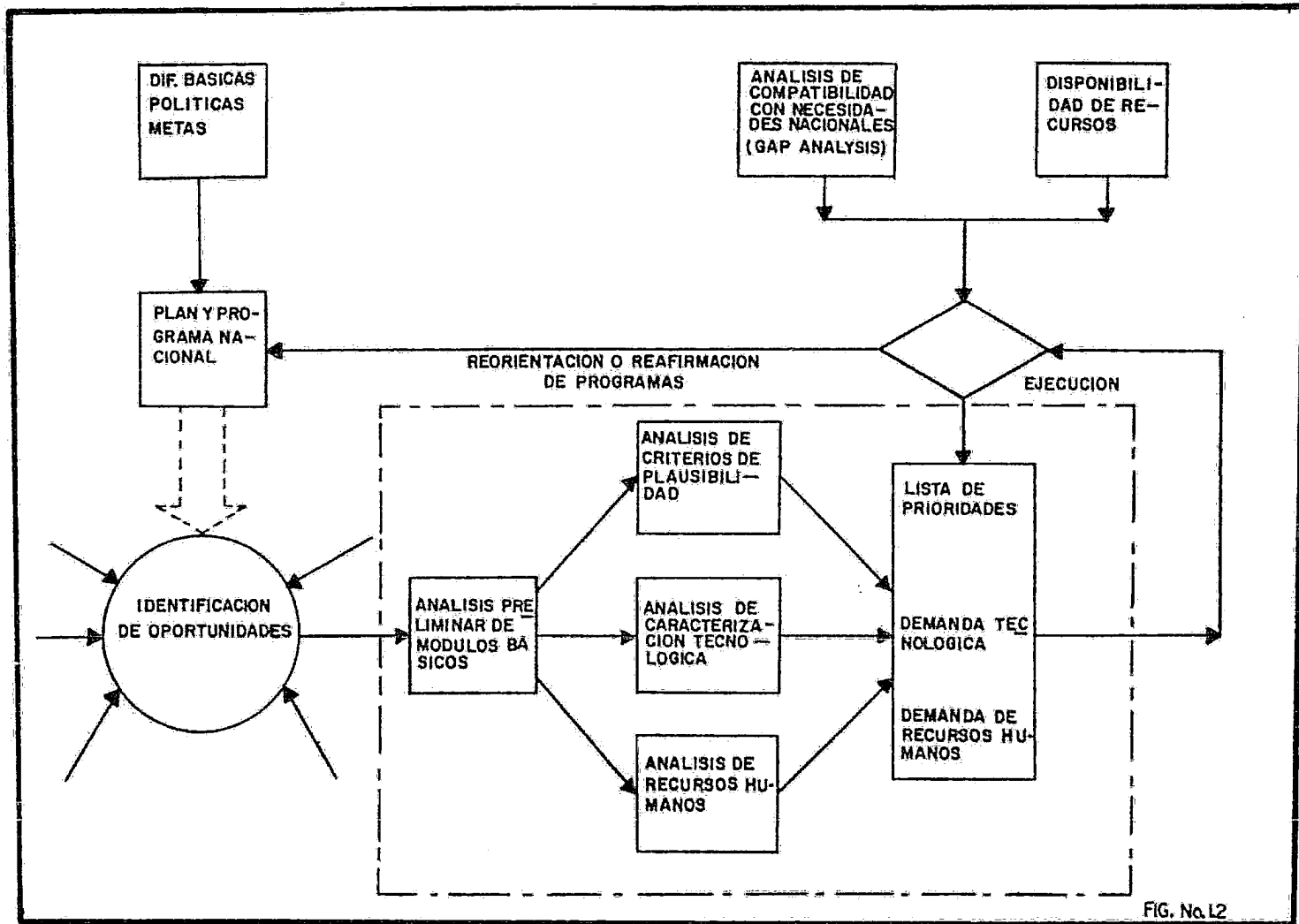


FIG. No. 12

tor industrial resultaría muy costoso el estudio detallado de cada Módulo de cada proyecto propuesto, pero el realizarlo de manera preliminar en forma sistemática con la información disponible proporciona gran ayuda en las etapas siguientes de cuantificación.

#### Análisis de plausibilidad.

El análisis de plausibilidad es una herramienta para evaluación de proyectos a nivel nacional que está basado en la evaluación sobre un listado de criterios que ofrecen un marco adecuado para evaluar proyectos industriales en sus repercusiones macroeconómicas y sociales.

Como los proyectos seleccionados con estos criterios serían de interés social para la nación (o dignos de aplauso) se utiliza el término "criterios de plausibilidad" para definirlos, a diferencia de "criterios de factibilidad" a un nivel de justificación puramente económica.

Los criterios de plausibilidad representan una metodología de comunicación que de manera explícita y sin complejidad en su uso indica cuáles son los proyectos, productos o sectores industriales que deben ser desarrollados en función de objetivos nacionales.

A continuación se presenta una lista de criterios de plausibilidad que en términos generales cubren objetivos que hay que tener en mente al hablar de prioridades nacionales.

#### 1.- Criterios de mercado

- Sustitución de importaciones
- Satisfacción de demanda social

- Potencial de exportación
- Elasticidad de la demanda

## 2.- Criterios macroeconómicos

- Aportación de beneficios regionales
- Generación de actividad económica
- Competencia similar o equivalente (duplicación de inversiones)
- Integración de proyectos a la estructura nacional
- Generación de empleos

## 3.- Criterios financieros

- Tipo de inversión (tipo, origen, composición, magnitud)
- Insumos nacionales y valor agregado
- Rotación de capital (ventas/inversión)
- Liquidez (capital de trabajo/inversión)
- Costeo incremental

## 4.- Criterios tecnológicos

- Disponibilidad de tecnología
- Sensibilidad a la escala
- Potencial de adaptación y asimilación
- Elasticidad de la tecnología
- Efecto ecológico de la tecnología.

Los criterios listados presentan factores que para proyectos específicos pudieran resultar irrelevantes, muy significativos o probablemente contradictorios; lo importante es que cada sector industrial desarrolle su propia lista de criterios de acuerdo con sus características propias.

### Análisis de caracterización Tecnológica.

El componente del modelo que caracteriza la tecnología tiene por objeto identificar las dimensiones de la tecnología, que son tres y atienden a los siguientes aspectos:

- a) Tipo de tecnología
- b) Niveles de complejidad de la tecnología o -  
aporte inovativo
- c) Mercado que satisface la tecnología

El número de combinaciones posible de los elementos de las tres dimensiones es grande, y cada una de ellas requiere de una acción adecuada para que el proceso de obtención de tecnología sea óptimo.

El tener identificada la tecnología de cada proyecto por sus características permite llegar a la conclusión - sobre cuáles son las tendencias tecnológicas del sector a -  
analizado y proveer los mecanismos de estímulo, así como recursos necesarios para que la adquisición de tecnología se haga por el camino apropiado. Los caminos para obtener tecnología son:

- a) Compra
  - b) Adaptación
  - c) Innovación
- { Integración  
Desarrollo  
Creación

Con la visión panorámica de las características tecnológicas y de los caminos para obtenerlas se pueden des -  
prender cuales son las tendencias y consecuentemente pre -  
parar los recursos para hacerles frente de forma óptima.

Cada una de las dimensiones de la tecnología está compuesta de los elementos que caracterizan la dimensión. La fig. No.1-3 muestra diagramáticamente las dimensiones y sus componentes.

#### Tipo de Tecnología.

En tipo de tecnología se identifican cuatro grupos en los que pueden catalogarse todas las industrias según quién desarrolla la tecnología, cómo se transfiere y qué mecanismos de protección tecnológica tiene. Los cuatro tipos de tecnología que existen son:

- a) Tecnología de equipo
- b) Tecnología de producto
- c) Tecnología de proceso
- d) Tecnología de operación

En el cuadro No. 41 se exponen los aspectos que tipifican las cuatro tecnologías.

#### Mercado al que responde la tecnología

Esta clasificación responde a la necesidad que existe de identificar la tecnología para los distintos tipos de industria que tienen como objetivo satisfacer alguno o algunos de los mercados que en forma genérica se catalogan en:

- Exportación
- Local
- Latente

Según el mercado que se pretende satisfacer, hay que adecuar la tecnología para que el producto sea aceptado y -

Tipo de tecnología	Ejemplos de grupos industriales	Desarrollo de la tecnología original	Protección y/o disponibilidad de la tecnología	Mecanismos de transferencia de la tecnología	Adaptabilidad
Tecnología de equipo	Conversión de plásticos Textil Huleira Fabricación de formas farmacéuticas Empaque y alimentos Películas Troquelado	Por el fabricante del equipo y el proveedor de materia prima	Disponible con la compra del equipo y/o la materia prima, usualmente con pago implícito en la compra global	Instructivo de uso del equipo	Uso directo del equipo Simplificación de controles Sustitución de operaciones automáticas por manuales Especificaciones mínimas adecuadas Diseño de nuevos productos idóneos para México
Tecnología de producto	Agroquímicos Colorantes y pigmentos Ingredientes farmacéuticos Auxiliares hule y textil Sales inorgánicas Metal-mecánica	Por el fabricante del producto	Patentes Marcas registradas Poco licenciamiento (algo de <i>franchising</i> )	Condiciones de uso de las materias primas Parámetros fisicoquímicos Cinética de la reacción Manual del proceso	Procesos <i>batch</i> , con varias fases y cambios de fase Presiones y temperaturas moderadas Adaptación de la reacción para simplificar separación Racionalización de procesos alternos patentados para llegar a productos análogos
Tecnología de proceso	Petroquímica Polímeros (hule, plásticos, películas, fibras) Fertilizantes	Por firmas de ingeniería (y por los fabricantes)	Mucho licenciamiento Flexibilidad en el nivel de importancia de saber qué negociar	Manual del proceso Manual de la planta Diseño del equipo Cálculos Manual de operación	Procesos continuos Presiones y temperaturas elevadas Nivel alto de optimización Separación 80% del costo de inversión y operación (excl. mat. primas)
Tecnología de operación	Minería y metalurgia Ácidos inorgánicos Electroquímica Jabones y detergentes	Evolución en periodo largo. Mezcla de varios	Fundamentalmente <i>know-how</i>	Manual de la planta Diseño del equipo Manual de operación Trucos de operación ( <i>expertos</i> )	Procesos y equipos muy estudiados Relativamente más fáciles que el grupo III Disponibilidad de materias primas

Cuadro No. 1.1 Características de las cuatro tipos de tecnologías.



cumpla sus funciones sin excederse en refinamientos o purezas innecesarias o, por el contrario, que carezca de las especificaciones necesarias para satisfacer al mismo.

El mercado de exportación es el que se refiere a productos que tienen por objetivo la exportación y por tanto la tecnología debe ser competitiva para producir con especificaciones internacionales a precio internacional. Esta tecnología generalmente conviene comprarla y es la que sirve para explotar materias primas francamente identificadas.

El mercado local es el que acepta tecnologías que dan productos con especificaciones mínimas adecuadas para el uso específico que se dará al producto, con ésta flexibilidad se pueden evitar rigorismos que compensan el factor de costo por escalas menores y tener marcos de precios más aproximados a los internacionales. Las industrias con tecnología para este mercado son las que predominan en México, y son las que deberían basarse en la integración y adaptación tecnológica.

La industria que se aboca al mercado latente es prácticamente inexistente hoy en México, aunque es la más necesaria para mejorar la calidad de vida de la población, sobre todo de los grupos que no participan de la actividad económica. Para éstos se requiere del desarrollo de productos nuevos y de tecnologías que permitan producirlos. El mercado latente es sin duda el más apremiante y el más complejo de satisfacer y requiere del desarrollo de recursos apropiados porque no hay fuentes disponibles de conocimientos y menos aún, metodologías, procedimientos o sistemas que apunten en la dirección de qué acciones hay que tomar para obtener esos conocimientos

### Nivel de Complejidad

Las tecnologías difieren grandemente en cuanto a -- quién y cómo se deben manejar para su implementación. Hay -- tecnologías que para su entendimiento se requiere de mucho -- personal altamente especializado en áreas concretas, y otras que pueden ser implantadas con pocos conocimientos o con -- buenos sistemas administrativos. Actualmente se detectan -- tres niveles de complejidad:

- Sofisticada
- Intermedia
- Elemental

La tecnología intermedia es la que es asimilable -- por la industria mediana con una organización formal, pero -- orientada a la operación y no a la planeación. La tecnolo -- gía elemental es la que generalmente tiene un elevado con -- tenido administrativo y su éxito depende de la buena imple -- mentación de sistemas logísticos, que no necesariamente --- tienen que ser complicados.

### Formas de adquirir la tecnología.

La tecnología que tiene las tres características -- dadas por tipo de tecnología, mercado y nivel de complejidad -- puede adquirirse por una de las siguientes formas:

- Compra
  - Adaptación
  - Innovación
- |   |             |
|---|-------------|
| { | Integración |
| { | Desarrollo  |
| { | Creación    |

La tecnología que se compra es la que se desconoce-

y al comprarla son pocas las adaptaciones que se le pueden hacer por ser sofisticada o porque se adecúa justamente para resolver el problema tecnológico. La compra de tecnología está generalmente destinada a productos de exportación o tecnologías de proceso u operación.

La tecnología que se adapta puede ser también comprada y esto es lo que generalmente sucede, porque es difícil encontrar tecnologías que respondan íntegramente a las realidades de México, o bien se puede adaptar tecnología — comprada tiempo antes y que por ser ya del dominio de técnicos nacionales es adaptada mejorándola a nuestras condiciones en la misma planta o en nuevos diseños.

La innovación tecnológica en sus tres rutas de integración de desarrollo y creación, es la tecnología que se obtiene por nuevas ideas que surgen de problemas inherentes a México.

La integración sucede cuando la tecnología que el país necesita existe como tal, pero existe en forma desmembrada en varias partes, y es necesario realizar el esfuerzo de visualizar la integración de esas partes, efectuar las adquisiciones y armar las partes para que la tecnología se identifique y resuelva el problema propuesto.

El desarrollo se efectúa cuando existe un conocimiento básico, pero es necesario hacerlo aplicable por medio de una tecnología; en este nivel se generan tecnologías con objetivos y planes preconcebidos en instituciones dedicadas a ello.

La creación se refiere "al saber para hacer", es —

decir, tecnologías aplicables que surgen apriorísticamente—  
sin una metodología de investigación, y de la que se des —  
conocen muchos principios científicos.

CARACTERIZACION TECNOLOGICA

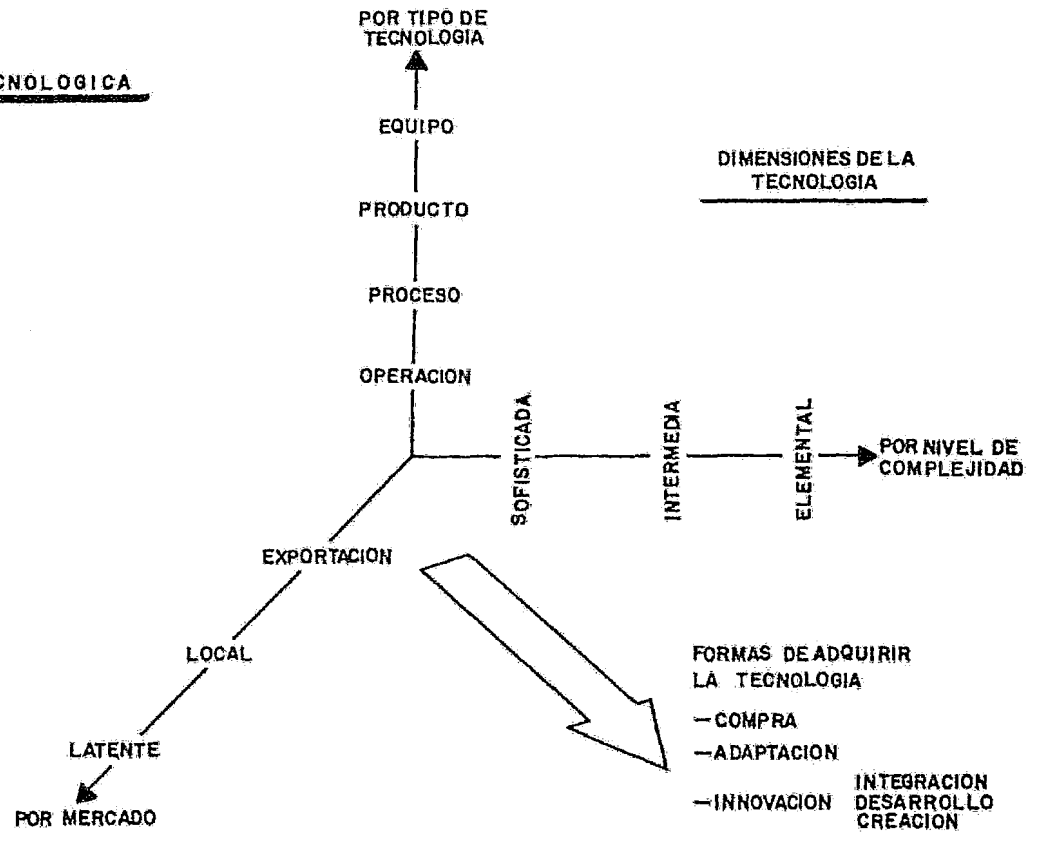


FIG. No. 1.3

### 1.3.b.- Listado de Proyectos

Como ya se había mencionado con anterioridad, este listado de proyectos es resultado de un estudio de Demanda Tecnológica para el período 1977-82, y que para el propósito aquí establecido, servirá éste como marco de referencia para poder así dar un sentido realista a la metodología de Módulos Básicos propuesta y además contar con un cuadro --- comparativo que muestre cuáles proyectos se llevaron a cabo cuáles están por concluir ó que por ciento de avance presentan, cuáles no se realizaron ó si de haberse efectuado, qué tecnologías fueron las implantadas.

El listado comprende proyectos individuales de diferentes compañías, así como de FERTIMEX y PEMEX.

## LISTADO DE PROYECTOS

## PROYECTOS DE INVERSION GRANDE

Con Tecnología de Proceso.

- UREA
- ACIDO ACETICO
- METIL AMINAS
- POLIESTIRENO
- ACIDO TEREFALICO
- ACETALDENIDO
- ACRILONITRILLO
- AMONIACO Y ANHIDRIDO CARBONICO
- BENCENO
- CUMENO
- CLOPULO DE VINILO
- ESTIRENO
- ETILBENCENO
- ETILENO
- METANOL
- OXIDO DE ETILENO
- PARAXILENO
- POLIETILENO
- TETRACLORURO DE CARBONO
- ACIDO ACRILICO
- OXIDO DE PROPILENO
- PROPILENO
- POLIPROPILENO
- BUTADIENO
- TOLUENO

Con Tecnología de Producto.

- PENTAERITRITOL
- FORMALDEHIDO
- ETILEN, PROPILEN GLICOLES Y ETER GLICOLES

PROYECTOS DE INVERSION MEDIANA

Con Tecnología de Proceso.

SALES DE AMONIO (NITRATO DE AMONIO).

Tecnología de Producto.

ANILINA  
GLICERINA

Tecnología de Operación.

POLIMERO DE CAPROLACTANA

PROYECTOS DE INVERSION PEQUENA

Tecnología de Proceso.

PARAFINAS CLORADAS

Tecnología de Producto.

- CICLOHEXANO
- ANHIDRIDO FTALICO
- ALCOHOL POLIVINILICO

Tecnología de Equipo.

POLIESTIRENO  
NYLON/POLIMERO DE CAPROLACTANA.



## 2.- DESCRIPCION DE LA TEORIA DE MODULOS BASICOS

La tarea de seleccionar, transferir, adaptar y desarrollar tecnologías químicas apropiadas a nuestro medio tropieza con la falta de una metodología adecuada. El elemento tiempo (urgencia de llevar a cabo la industrialización) hace deseable utilizar la tecnología existente, ya probada -- y confiable. A varios niveles de apertura del paquete tecnológico se puede aprovechar mucha de la información existente, evitando duplicaciones innecesarias y aplicarla a satisfacer nuestros objetivos.

Para ello necesitamos usar una metodología dirigida a los recursos y limitaciones de este problema en particular (industrialización química en un país subdesarrollado) -- y no necesariamente copiar la metodología que se este usando en países industrializados, sino únicamente las partes -- de esa metodología que sean aplicables a nuestro caso.

La utilidad de la teoría de operaciones unitarias -- encuentra un grave límite: perjudicia al ingeniero que está transfiriendo la tecnología a pensar nada más en las operaciones unitarias utilizadas en el proceso original. Así, -- un proceso basado en una reacción de precipitación seguida de una filtración, un secado del sólido y una destilación -- del líquido se transferirá como una reacción de precipitación en menor escala, en un reactor más pequeño, pero con -- las mismas condiciones de la reacción original, seguida de una filtración para la que se estudiarán, en la nueva escala que se está considerando, filtros de menor tamaño que -- podrán cubrir desde decantadores y centrífugas hasta fil --

tros estacionarios, rotatorios o de placas y marcos, y lo mismo en cuanto al secado y la destilación. Es poco probable que siguiendo esta metodología de transferencia, se le ocurra al ingeniero de procesos adaptar una reacción en medio fundido, o en lecho fluidizado, seguida de operaciones de separación radicalmente distintas a las de filtración — secado y destilación del proceso original.

Esta limitación es la que dió lugar fundamentalmente a la concepción de la metodología de módulos básicos, — que permite al ingeniero de procesos hacer una transferencia y adaptación de tecnología usando un nivel de abstracción mayor que el de la teoría de operaciones unitarias, — lo que a su vez abre las puertas a una mayor creatividad — durante la adaptación, recurriendo a ideas de distintas fuentes o aún a ideas originales, que permitan simultáneamente asegurar la confiabilidad del proceso.

Su aplicación fundamental está orientada al desarrollo-adaptación de tecnología apropiada a mercados pequeños, con recursos financieros limitados y abundante disponibilidad de mano de obra, capitalizando el conocimiento — de tecnologías ya desarrolladas para otros mercados.

Se basa en un concepto simpista similar al que usaron los químicos industriales y en los conocimientos de ingeniería industrial, operaciones unitarias y disponibilidad de equipos que se han desarrollado en estas últimas — cuatro décadas y sobre todo, en subrayar la necesidad de — mantener una perspectiva de todo el problema en su conjunto desde las materias primas más apropiadas (tomando en cuen

ta su costo, disponibilidad y generación de actividad económica) hasta los productos terminados (tomando en cuenta sus especificaciones mínimas adecuadas, la elasticidad de la demanda a variaciones de precio y del valor en uso, y la satisfacción de necesidades sociales), y considerando simultáneamente la interacción entre las operaciones de separación (causantes por regla general, de las 3/4 partes de la inversión de la fábrica y de una buena parte del costo de producción), la reacción química (que es la que puede dar pauta para grandes ahorros tanto en inversión como en costos de producción a través de una optimización de las etapas de separación, teniendo en cuenta las especificaciones mínimas adecuadas del producto final y de las materias primas) y los sistemas auxiliares, que deben complementar el diseño mínimo adecuado de una tecnología apropiada para operar en nuestro medio, considerando nuestras limitaciones, nuestros recursos y nuestra productividad y escala de operación.

Estas son las cinco etapas alrededor de las cuales se ha desarrollado la metodología de módulos básicos:

- 1) Especificaciones mínimas adecuadas del producto
- 2) Estudio de las materias primas disponibles
- 3) Estudio de las reacciones alternativas
- 4) Estudio de las necesidades de separación y purificación
- 5) Estudio de los sistemas auxiliares

La metodología de módulos básicos tiene las características siguientes:

. Proporciona un punto de partida para el diseño -- del proceso y de la planta

. Su aplicación fundamental está dirigida al desa -- rrollo-adaptación de una tecnología apropiada a un mercado -- pequeño, menos complejo en cuanto a sus necesidades, con -- recursos financieros limitados y abundante mano de obra.

. Se basa en el enfoque simplista que se usaba hace más de cuarenta años para diseñar procesos; énfasis en las condiciones de reacción y concepción global de todo el proceso. Toma de la teoría de fenómenos de transporte la prioridad en las interrelaciones entre las variables fisicoquímicas del proceso y de la teoría de operaciones unitarias, -- la fragmentación en los componentes del proceso (aunque el método de módulos básicos lo hace a un mayor nivel de ab -- tracción que la de operaciones unitarias), y la optimiza -- ción de cada uno de esos componentes dentro de la optimiza -- ción global del sistema.

. Se aplica a un nivel de abstracción intermedio, -- que permite ir definiendo las posibles opciones sin suprimir la creatividad del ingeniero de procesos, a la vez que fo -- menta un nuevo tipo de mentalidad para atacar los procesos -- con miras a resolver nuestros problemas de manera apropia -- da a nuestros recursos y necesidades.

La aplicación del método de módulos básicos, al i -- gual que otros métodos es iterativo. Es decir, se hace un -- estudio preliminar de cada una de las cinco etapas para --- estructurar el modelo general y se va profundizando des --- pués poco a poco, aumentando los recursos aplicados a este estudio a medida que se va adquiriendo información y mayor -- confianza respecto al posible valor del resultado final. Di -- cho de otra forma, no se hace un estudio exhaustivo del pro

ducto (1a. etapa) antes de empezar el estudio de las materias disponibles (2a. etapa), etc. ya que esto podría dar lugar al desperdicio innecesario de recursos y se perdería la perspectiva global que sólo se logra una vez que se ha estructurado todo el conjunto y que es la fuente primordial de creatividad en la adaptación y desarrollo de una tecnología apropiada.

Es muy importante tener en mente esta interacción entre todas las etapas del estudio ya que, por necesidades obvias, la descripción que sigue es sucintísima y no resalta este aspecto tan importante

a) Primera etapa. Estudio del producto.

Uno de los errores más frecuentes al adaptar una tecnología es suponer que necesariamente se va a fabricar el mismo producto que en el caso original. En la mayoría de los casos, las características propias del mercado y la presencia de varios competidores ha ido dando a través de los años una serie de especificaciones al producto, ya sea para hacerlo más efectivo, más atractivo, más seguro o más versátil en sus usos. Muchos de los usos son de un nivel de complejidad tal, de acuerdo al mercado de sociedad de consumo que satisface, que es poco probable que se presenten en el medio al que se va a adaptar la tecnología durante toda la vida útil de la fábrica. En los países industrializados las fuentes más comunes de estos usos se encuentran en las industrias militar, aeronáutica, espacial, electrónica-etc., que requieren, por ejemplo, de disolventes de pureza óptica, plásticos de conductividad bajísima y gran estabilidad dimensional, etc.

Además es frecuente que la presencia de una competencia intensa haya llevado a la industria a fabricar productos con especificaciones más exigentes que las necesarias o en las que alcanzar los últimos porcentajes de pureza representa costos adicionales importantes.

Al hacer este estudio es frecuente encontrarse el caso de que 70-85 por ciento del mercado se satisface con uno o cuando mucho unos pocos tipos de producto, y que hay algunos otros usos, de bajo volumen, que requieren de otras especificaciones más estrictas.

Antes de ignorar estos usos en función de su volumen actual, es muy importante evaluar sus tendencias de crecimiento ya que podemos perder los mercados del mañana. También es muy importante evaluar los otros productos que compiten por el mismo uso, ya que es concebible que, dando a nuestro producto especificaciones adecuadas, logremos eliminar del mercado, otros productos que todavía no se fabrican localmente y cuya importación pueda hacerlos más costosos.

Durante ésta etapa de estudio del producto es también muy importante tomar en cuenta la elasticidad de la demanda al precio, a la seguridad de un suministro local, a diferentes niveles de calidad, etc., teniendo mucho cuidado de identificar no sólo la demanda existente sino también la latente, ya que en los países en desarrollo con grandes masas de población marginadas económicamente, existe una demanda latente que puede llegar a ser muy importante si el producto es adecuado, en precio y especificaciones a las necesidades de ese grupo socioeconómico.

En toda ésta evaluación y sobre todo en las fases preliminares del estudio, no se busca la precisión de una cifra sino de un rango de valores y su relación con otras variables, ya que cuando se entra a las siguientes etapas del estudio es importante tener en mente cómo puede variar la demanda del producto al variar sus especificaciones o su costo .

b) Segunda etapa. Estudio de las materias primas -- disponibles.

El uso de materias primas disponibles localmente, aunque no sean exactamente iguales a las que usa el proceso original, representa no solo un campo fértil en oportunidades de disminuir el costo, sino que por regla general es -- también un campo de oportunidades de generación de empleos. La industria química no es gran generadora de empleos, ya que es una de las que tienen una relación más alta de costo de inversión por empleo generado. La adaptación de las condiciones locales apropiadas, suele reducir esta relación, -- disminuyendo el costo por empleo pero donde suele haber -- grandes oportunidades de generar empleo adicional es en el uso de materias primas locales, sobre todo si éstas provienen del sector primario.

En el estudio de la disponibilidad de materias primas es importante identificar el valor que tienen en el mercado, tanto si se importan como si se obtienen localmente, -- así como el valor intrínseco de las mismas.

Si las materias primas se van a importar es necesario evaluar el impacto que tendrá el proyecto en función de

la demanda de divisas.

Hay veces que un estudio cuidadoso del impacto macroeconómico de un proyecto revela que el efecto combinado de la importación del equipo original, más la importación de las materias primas, más los pagos al extranjero por concepto de regalías o de intereses, sobrepasa ó está muy cerca del ahorro que se espera lograr con la producción local, creándose en ese caso un interrogante válido respecto a la plausibilidad del proyecto.

Si las materias primas se van a obtener localmente, es importante distinguir entre el valor real y el intrínseco de las mismas. Puede darse el caso de que se trate de una materia prima que tiene amplia demanda en el mercado: si no se usa en ese proyecto, de todas formas la demanda existente la absorberá. Por otro lado, puede darse el caso de que la demanda de la materia prima que va a crear éste proyecto sea totalmente nueva, y que la obtención de esa cantidad incremental de materia prima vaya a crear nuevas fuentes de trabajo y nueva riqueza para el efecto multiplicador del dinero gastado. En ese caso es muy importante tener una idea clara del valor intrínseco de esa materia prima para poder definir que posibilidades existen de negociar el precio o de obtener subsidio oficiales.

Otro aspecto importante que debe cubrir el estudio de las materias primas disponibles es la influencia que pueden tener en el cambio de las especificaciones mínimas adecuadas del producto final, ya sea por la presencia de impurezas ó por el contenido en sí del ingrediente deseado, y el-



impacto que tendrán esas consideraciones en el diseño en sí del proceso, ya sea porque haya que cambiar el tamaño o la forma del equipo al usar materias primas de distinta pureza o distinta presentación (distinto tamaño de partícula, uso de solución en lugar de sólido ó uso de soluciones más diluidas, uso de análogos químicos, etc.) ó porque haya que cambiar las condiciones de separación y de purificación.

Nuevamente insistimos en que las distintas fases -- del estudio, desde la preliminar, hasta la más detallada -- hay que definir alternativas e implicaciones de las mismas -- indicando rangos de valores e interrelaciones con las condiciones de proceso y con las especificaciones del producto final.

c) Tercera etapa. Estudio de las reacciones alternativas.

La reacción es la clave de todo el proceso. Como ya se mencionó, aunque la mayor parte del costo de una planta se debe al equipo de separación, purificación y a los sistemas auxiliares, las condiciones de la reacción, son las que determinan éstas necesidades de separación, purificación y sistemas auxiliares; la manipulación adecuada de las condiciones de la reacción puede dar lugar a ahorros considerables en la inversión total de la planta.

La reacción es además la principal fuente del costo de producción ya que determina el consumo de materias primas (usualmente de 30 a 60% del costo total) y una buena parte del consumo de servicios auxiliares y necesidades de control que pueden llegar a representar de 10 a 20% del cos

to total.

La reacción se define mediante dos variables fundamentales: velocidad de reacción, que es la rapidez de formación del producto deseado por unidad de tiempo, y equilibrio de la reacción, que es la cantidad del producto deseado en relación a los otros subproductos y a las materias primas al alcanzar la reacción las condiciones dadas. Hay una tercera variable, el rendimiento, que representa una combinación del efecto de las condiciones sobre la conversión alcanzada y de las pérdidas ocasionadas por deficiencias en los procesos de separación. Aunque esta tercera variable se puede predecir hasta cierto grado, suele ser necesario llevar a cabo experimentación en planta piloto, semi-comercial o prototipo para llegar a un valor empírico confiable.

#### i) Constante de equilibrio de una reacción.

El punto de partida para un proceso nuevo suele ser una ecuación estequiométrica que incluye los reactivos (materias primas) disponibles y los productos deseados. Esta ecuación suele ser el resultado del estudio hecho por un químico (generalmente en el papel, a veces complementando con algo de experimentación en el laboratorio ó de una investigación bibliográfica) de las posibles rutas alternativas para obtener el producto deseado. En esta etapa de las rutas alternativas son descartadas por varias razones: Conocimiento previo de sistemas similares, ausencia de un mecanismo de reacción aceptable, reacciones alternativas obviamente más atractivas, etc.

Las alternativas seleccionadas se someten a la siguiente etapa de escrutinio, no siempre experimental ya que la experimentación es una actividad cara y engorrosa a la que debe recurrirse únicamente si estamos seguros de necesitar el resultado y éste no se conoce. En esta etapa es útil la aplicación de la Teoría de la Termodinámica, obteniendo el valor de la constante de equilibrio de la reacción mediante el cálculo del cambio de energía libre ó el cálculo de los valores termoquímicos de los reactivos y los productos.

En términos simples, la constante de equilibrio de una reacción, expresada por la fórmula:

$$K_{\text{equilibrio}} = \frac{C^c \times D^d}{A^a \times B^b}$$

para la reacción  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  nos dice que cuando la reacción alcance su punto de equilibrio, encontramos en la mezcla las concentraciones indicadas de cada uno de los reactivos y de los productos.

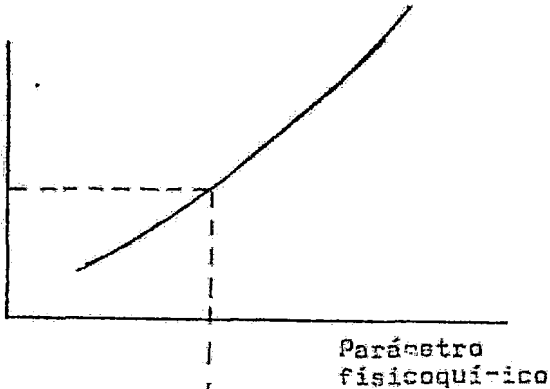
## ii) Mecanismo y cinética de la reacción.

La evaluación de los cambios de energía libre de las reacciones propuestas permite evitar el esfuerzo experimental en la áreas donde existen limitaciones debidas al equilibrio de la reacción. Por otro lado, una constante de equilibrio "favorable" no garantiza por sí sola que esa reacción sea la más atractiva comercialmente; es necesario conocer la cinética de esa reacción y asegurarse de que la misma se va a llevar a cabo a una velocidad razonable.

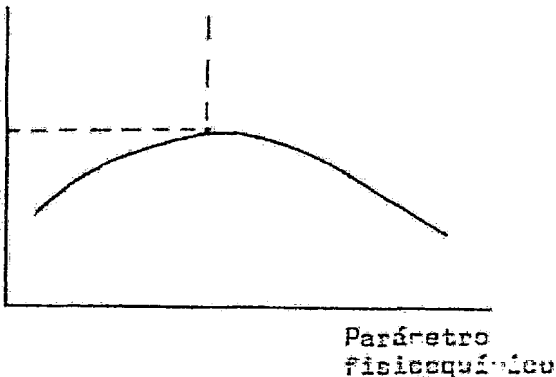
Por lo tanto, es muy necesario en esta etapa, aclarar con todo detalle las interrelaciones de las variables --

físicoquímicas del proceso y los resultados deseados ( en términos de constante de equilibrio y velocidad de reacción) Gráficamente éstas interrelaciones se suelen presentar como sigue:

Vel. de  
reacción



Constante  
de equili-  
brio



Parámetros físicoquímicos usuales : Temperatura, Presión, Concentración de los reactivos, Agitación, Catalizadores, etc.

Ejemplo de las interrelaciones físicoquímicas en el diseño de la reacción.

Las variables que más afectan el equilibrio y la velocidad de una reacción son :

. La temperatura. La influencia de la temperatura - sobre la velocidad de reacción supone por regla general que por cada  $10^{\circ}\text{C}$  de aumento se duplica la velocidad de reacción. El equilibrio de la reacción se desplaza por influencia de la temperatura tendiendo a compensar el efecto de la misma: en las reacciones endotérmicas una mayor temperatura propicia el desplazamiento del equilibrio a favor de los productos; en las reacciones exotérmicas una mayor temperatura -- propicia el desplazamiento del equilibrio a favor de las materias primas .

. La concentración de las materias primas. Puesto - que el equilibrio de una reacción se expresa como la relación entre el producto de las concentraciones de los productos dividido entre el producto de las concentraciones de las materias primas, es evidente que el cambio de esas concentraciones relativas influirá significativamente en la conversión final alcanzada en el equilibrio.

. La presión. La presión influye principalmente de dos maneras al afectar la presión de vapor y, por lo tanto, el punto de ebullición de la masa reaccionante, permite llevar a cabo la reacción a una mayor temperatura y, por - consiguiente, a una mayor velocidad. En los casos en que - hay cambio de volúmen, un aumento de presión desplaza el equilibrio de la reacción en la dirección en que se logra una reducción de volúmen.

. El uso de catalizadores que modifica fundamentalmente la velocidad de la reacción.

Hay además una serie de variables secundarias, como velocidad de mezclado, velocidad y orden de adición de los reactivos, etc., que afectan la velocidad y el equilibrio de una reacción, principalmente por cambiar las variables descritas con anterioridad.

La tarea del buen químico en ésta etapa del diseño del proceso, consiste en identificar los rangos de valores de los parámetros fisicoquímicos para los que se obtiene una combinación más atractiva de equilibrio (que se traducirá en rendimiento), velocidad de la reacción de base (que se traduce en capacidad del equipo) y velocidad y constantes de equilibrio de las reacciones secundarias (que se traducen en las necesidades de separación).

d) Cuarta etapa. Estudio de las necesidades de separación y purificación.

Las reacciones químicas normalmente generan una mezcla de productos de los cuáles suelen interesar nada más uno ó dos, y éstos con un cierto grado de pureza.

La ecuación estequiométrica que se suele utilizar para representar una reacción es engañosamente simple, ya que no da ninguna información acerca del punto de equilibrio ni del mecanismo de la reacción. Para el químico de procesos resulta relativamente fácil inferir que



puede significar que A reacciona con B a presión y temperatura elevadas, en un disolvente que también contiene un catalizador, para dar una mezcla que, además del disolvente, el catalizador y algo de A y de B sin reaccionar, contiene algo de C que forme un azeótropo con el disolvente, D, que

es un producto insoluble, otros subproductos que son gases-inflamables, etc.

Las dificultades de separar el producto deseado con una pureza lo suficientemente elevada y con un costo razonablemente bajo, puede presentar el obstáculo principal para la comercialización de un nuevo proceso. Esto es especialmente cierto en los procesos más nuevos, en particular en la petroquímica moderna donde las operaciones de separación y purificación suelen constituir la parte más compleja de la planta.

Dada que la separación de productos es determinante en la economía del proceso, el ingeniero debe buscar la máxima economía conjugando, entre otros aspectos los siguientes:

- . Propiedades físicas y químicas de los materiales que se pueden obtener de las condiciones alternativas de la reacción.
- . Especificaciones mínimas adecuadas del producto deseado, indicando elasticidad de la demanda a diferentes especificaciones y precios.
- . Secuencias posibles de separación
- . Valor comercial relativo de los diferentes subproductos que sería posible aislar.
- . Tipo de energía disponible y posibles disolventes
- . Condiciones locales de recursos y servicios
- . Costos de equipo (de inversión inicial y de opera

ción y mantenimiento) y características de operación del mismo.

Es conveniente mencionar que es precisamente en la separación donde se empezó a desarrollar la idea de módulos básicos, ya que, típicamente, al adaptar una tecnología, - por usar una metodología basada en operaciones unitarias, se copiaba la solución del proceso original sin tener en cuenta que el cambio de escala y las diferencias básicas existentes en muchos casos hacía conveniente buscar otra solución. Así, son muchos los casos históricos en que, al adaptar una tecnología en la que la separación se basaba en la operación unitaria de filtración, la tecnología adaptada se basaba en filtración, explorando a lo sumo la conveniencia de usar uno y otro tipo de filtro.

La adopción del lenguaje de módulos básicos permitió, a través de un nivel de abstracción mayor, abrir la solución a un mayor número de alternativas y, definir ahora - la operación unitaria filtración como módulo básico de separación de un sólido de un líquido (especificando claramente si el interés primario era el sólido ó el líquido). Considerar, además de la filtración, la decantación, la centrifugación, la evaporación a sequedad y cualquier otra alternativa viable de separación. Esto, que parece una simpleza, es un cambio muy importante en la filosofía de la adaptación - de procesos químicos apropiados.

Por otro lado, en las experiencias de desarrollo originales en nuestro medio, se encontró que una deficiencia



muy común era la pobre selección de equipo adecuado de separación y servicios auxiliares una vez definidas las condiciones de reacción.

Estas dos consideraciones dan lugar a establecer una serie de criterios de selección y diseño de equipo.

El segundo paso en el desarrollo de la teoría de módulos básicos se dió al reconocer que, si bien la separación representa una parte muy importante de la inversión total - (a veces hasta el 80%) y tiene también una contribución significativa al costo de operación, la mejor forma de optimizar la separación es a través de las condiciones de reacción. Es decir, hay una interacción tan importante de la reacción y la separación que no es aconsejable fijar las condiciones de la reacción sin antes estudiar su impacto en el costo y complejidad de la separación, por lo que es más productivo hacerlo en forma iterativa.

De éste análisis fué obvio saltar a la siguiente -- consideración:

La separación está influenciada no sólo por la reacción sino también por las especificaciones mínimas adecuadas del producto final; la reacción a su vez depende fundamentalmente de las materias primas disponibles, y para complementar la interacción de éstos cuatro módulos básicos (materias primas, reacción, separación y especificaciones mínimas adecuadas del producto final) hay que considerar un quinto módulo de igual importancia, que es el de los sistemas auxiliares.

e) Quinta etapa. Estudio de los sistemas auxiliares

En éste quinto módulo básico se agrupan todas las - consideraciones que permiten la implementación de la inge - niería de la reacción y separación que se han concebido en - el laboratorio y planta piloto.

Aunque aquí también existe una cierta iteración, és ta no es ni con mucho tan importante como la que se presen - ta en los otros cuatro módulos básicos. Una vez fijadas las condiciones del proceso en aquellos, los servicios y siste - mas auxiliares se diseñan para satisfacer éstas demandas -- predeterminadas, y las opciones que se van considerando pa - ra llegar a una solución óptima afectan más bien a la correc - ta disposición y colocación del equipo con el objeto de opti - mizar el almacenamiento y manejo de materiales y al diseño de las corrientes de flujo para optimizar tanto el manejo de materiales como la transferencia de energía.

Los submódulos más importantes en ésta categoría son:

- . Transformaciones físicas de forma y tamaño
- . Generación y transferencia de energía
- . Almacenamiento y transporte de materiales
- . Control
- . Seguridad
- . Contaminación

El diseño de los sistemas auxiliares es por demás - crítico para el éxito comercial de un proceso, y son por des -

gracia muchos los casos en que ha habido un éxito tecnológico en la concepción y diseño del proceso solo para terminar en un resonante fracaso por una mala interpretación de ingeniería del mismo.

La combinación de los otros cuatro módulos básicos - define el costo de producción en cuanto al consumo de materias primas, la velocidad de producción del producto terminado y el rendimiento combinado de la reacción y la secuencia de separación. Este quinto módulo de sistemas auxiliares tiene una contribución a la inversión del 20 al 60% del total, y al costo de producción de 15 a 40 por ciento del total a través de los renglones de consumo de agua, electricidad y combustibles, gastos por mantenimiento, control y aditivos para abatir la contaminación. Además, no solo influye parcialmente en los costos primarios por rendimiento y consumo de materia prima, sino que influye definitivamente en la capacidad a través del factor de utilización del equipo (es decir, el tiempo neto de operación una vez extraídos - los paros por mantenimiento, ajustes y reparaciones y falta de materias primas ó de almacenamiento para el producto terminado).

DIAGRAMA GENERAL DE MODULOS  
BASICOS

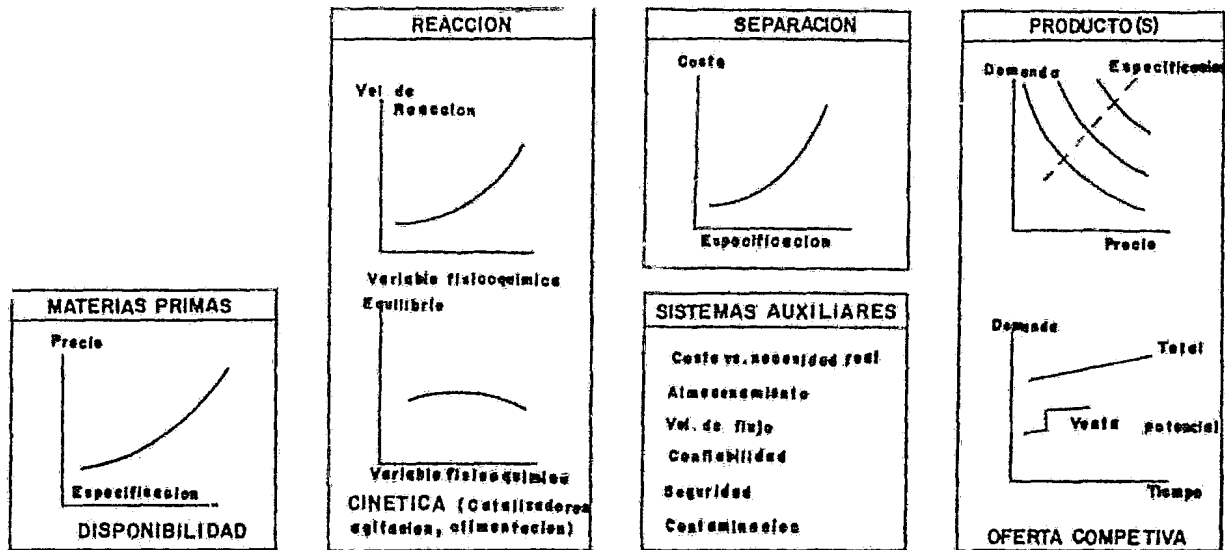


FIG. No. 2.1

### 3.- POTENCIAL DE ADAPTACION.

Al hablar del potencial de adaptación de un proceso deben considerarse los siguientes factores:

- a) La naturaleza de la industria en particular
- b) La particularidad de los procesos (tipo de operaciones involucradas, condiciones de operación, - etc.)
- c) Las condiciones locales

Estos factores permiten desarrollar algunos criterios generales para identificar el Potencial de Adaptación de un proceso.

Para cuantificar el potencial de adaptación se emplearán los MODULOS BASICOS, ya que es una teoría que primero plantea el problema tecnológico básico, y después analiza la solución tecnológica propuesta como una opción entre varias.

Es de esperarse que el potencial de adaptación sea función de los factores de :

- Mercado (Exportación, Local, Latente)
- Tecnología (Proceso, Producto, Operación, Equipo)
- Dificultad de asimilación (Sofisticada, Intermedia, Elemental)

El análisis de éstos factores ya fué planteado en el capítulo de Introducción a la presente Tesis.

Al utilizar éstos factores aunados a los principios

de diferencias básicas es posible establecer criterios generales que puedan desarrollarse para identificar el potencial de adaptación de un proceso, y al aplicar éstos criterios se puede limitar el número de opciones de proceso que posteriormente se estudiarán con mayor detalle.

Antes de discutir los criterios de adaptabilidad, es útil revisar la información de que podrán disponer los ingenieros de proceso en ésta etapa.

Esta información incluye:

- Lista de productos plausibles y especificaciones de producto .
- Información preliminar acerca de la tecnología existente en enciclopedias, libros, revistas, etc.
- Diferencias básicas que reflejan las condiciones locales.
- Posible localización de la planta y factores relacionados (mercado, tamaño, localización de las plantas existentes, materias primas, servicios, etc.)
- Datos técnicos y económicos preliminares de los licenciantes del proceso (si los hay). Esto puede incluir una estimación de la inversión y una información más precisa sobre consumo de materias primas y productos químicos, requisitos de mano de obra, costo de servicios y mantenimiento.

Generalmente se proporciona información para el diseño tal como descripción del proceso y diagramas de flujo.

Antes de firmar cualquier acuerdo puede disponerse de datos de operación con relación a las especificaciones de materias primas y productos, así como la eliminación de efluentes.

### Criterios de Adaptación

A continuación se listan algunos criterios posibles que servirán de base para una evaluación del Potencial de A daptación del proceso, según la tecnología analizada.

- 1.- Disponibilidad de la tecnología (costo, etapa - de desarrollo)
  - 2.- Posibilidad de operaciones intermitentes y semi contínuas.
  - 3.- Posibilidad de operación multiproducto
  - 4.- Sensibilidad a la alimentación
  - 5.- Flexibilidad de productos y subproductos
  - 6.- Severidad de las condiciones de proceso
  - 7.- Consideraciones ecológicas
  - 8.- Integración con plantas existentes
- Disponibilidad de la tecnología

La tecnología puede ser:

- Desarrollada por la compañía
- Patentada: puede estar en disponibilidad y ofrecida en venta, en base en un licenciamiento

En el caso de que la tecnología sea propiedad de un tercero es importante conseguir información sobre la buena

disposición del proveedor a participar en la adaptación y a garantizar partes no adaptadas.

Estas son consideraciones importantes que el proveedor puede no tomar en cuenta si el producto se hace en un país desarrollado.

### Desarrollo de la Tecnología

Relacionado con el aspecto de la disponibilidad de la tecnología, está la etapa de desarrollo de ésta, que puede ser de laboratorio, planta piloto ó comercial.

Una tecnología que ha sido comercializada durante cierto tiempo ofrece la seguridad de un proceso bien establecido, pero en cara cierta posibilidad de obsolescencia.- Por otra parte, una tecnología que aún esta en la etapa de la planta piloto puede ser más barata y ofrecer una oportunidad para probar las modificaciones que se requieran para adaptar el proceso a las condiciones locales. El riesgo por supuesto es mayor en éste último caso.

### - Operaciones intermitentes y Semicontínuas

Las ventajas de un proceso intermitente son a menudo ignoradas, debido a que los ingenieros están acostumbrados a pensar en términos de operaciones contínuas, a régimen permanente, que muestran ventajas de operación y economía en plantas grandes. Un proceso intermitente, por otra parte, comprende condiciones a régimen no permanente, que en ocasiones presentan mayores problemas en el diseño. Sin embargo, un proceso intermitente se adapta mejor a una planta pequeña y puede ser particularmente útil si la planta -



tiene que construirse con datos limitados y con algunas incógnitas concernientes a operación.

Puede adaptarse más rápidamente a los cambios de — proceso que son a menudo necesarios para llevar nuevos requerimientos de calidad de un producto, cambios en materias primas, ó inclusive para preparar productos enteramente nuevos.

#### - Operación Multiproducto

Representa una oportunidad atractiva para la adaptación, un proceso que puede llevarse a cabo en una planta — multipropósito, es decir, una planta que produce más de un producto, haciendo por ejemplo, un producto A durante seis meses, y un producto B durante otros seis. Las plantas multipropósito están ligadas a operaciones multiproducto y ofrecen por tanto, una mayor oportunidad para modificaciones.

Esta flexibilidad para adaptarse a procesos enteramente nuevos puede ser particularmente importante en la fabricación de productos químicos en pequeña escala.

#### - Sensibilidad a la alimentación

La calidad de diferentes materias primas influye en gran medida en el desarrollo de procesos químicos. Esto se refleja generalmente en los pasos de purificación y separación que constituyen a menudo la mayor parte del proceso.

Las diferencias en la pureza de materias primas no son raras en la industria química, se requiere un análisis detallado de éstas para establecer la presencia y el nivel

de impurezas. Esto puede ser crucial en procesos que emplean un tipo especial de catalizador.

- Flexibilidad de productos y subproductos

La factibilidad económica de algunos procesos depende a menudo de que exista mercado para cierto subproducto, - por ejemplo, la producción de Hidróxido de Sodio a partir de Cloruro de Sodio con Cloro como subproducto. A veces la configuración de un proceso se ajusta de manera que se produzca un cierto producto ó subproducto, o una determinada calidad de los mismos, por lo que deberán examinarse los procesos para determinar las posibles opciones.

- Integración con plantas existentes

Este es un criterio importante considerado generalmente por los fabricantes que se expanden a un nuevo campo de productos.

Las ventajas de la integración (por ejemplo, posible uso de instalaciones existentes) pueden compensar a menudo - otros factores; esto es generalmente cierto si pueden compararse ciertas instalaciones, ó se pueden emplear enteramente ciertos subproductos.

Consideraciones Ecológicas.- Cuando seleccionamos la Tecnología Básica es importante tomar en cuenta también las implicaciones ecológicas. Si conocemos ya la experiencia de los Países Industriales al crear una Industria que no se puede acentar por los daños que causa a la ecología, y hemos sufrido también el mismo problema en las áreas industrializadas de los países en desarrollo, es tiempo de poner un freno y evitar la contaminación que produce una Tecnología existente que puede significar de 20 a 50 % del costo total del Proyecto,-

mientras que la selección de una Tecnología con menor nivel de contaminación puede reducir sustancialmente el precio de una Industria limpia.

Algunos criterios que consideran el problema de la contaminación pueden incorporarse al mecanismo global de desarrollo de una Tecnología apropiada. Sabemos, por ejemplo, que cualquier Proceso que implique un consumo elevado de energía térmica creará, normalmente, un problema de contaminación térmica del aire debido a los gases de combustión y un problema de contaminación térmica del Agua si el Proceso exige la eliminación de esa energía Térmica.

El problema de contaminación Química implica el estudio de cada caso en particular, aunque generalmente los contaminantes gaseosos y líquidos son más difíciles de manejar que los sólidos.

Severidad en las condiciones de Proceso.- Una Tecnología que opere a condiciones de presión y temperatura severas o en presencia de sustancias corrosivas originará equipos con materiales de construcción de elevado costo (aleaciones de Níquel, Acero inoxidable, Titanio, etc.), en relación a otra que incluya equipos por ejemplo de Acero al Carbón, y Aceros de baja aleación, representando así una Tecnología más barata.

Como ya se había mencionado, la identificación del potencial de adaptación consistirá básicamente en una selección primaria de los procesos disponibles. Los criterios -- probablemente necesiten más afinamiento pero para los propósitos aquí establecidos, serán de utilidad para llevar a cabo un análisis global de cada uno de ellos y así identificar dicho potencial para los procesos presentados.

4.- Módulos Básicos para proyectos de inversión grande, mediana y pequeña con tecnologías de proceso, operación, producto y equipo.

#### 4- MODULOS BASICOS:

Los Módulos que a continuación se presentan para cada proyecto, representan la información preliminar con la que hay que iniciar para poder pasar posteriormente a un estudio más detallado si el proyecto así lo requiere. Los MODULOS BASICOS incluyen lo siguiente:

**PRODUCTO:** Especificaciones mínimas; Datos de Mercado como son producción, importación, exportación, crecimiento de consumo aparente, y capacidad instalada durante el período 1977-1981; Proyección de la demanda para el período 83-90 incluyendo su consumo en la elaboración de otros productos y la oferta en base a los programas de operación y producción en las Plantas involucradas para la fabricación del producto estudiado.

**MATERIAS PRIMAS: DISPONIBILIDAD.**

**REACCION:** Se plantea las reacciones principales, así como su cinética (si está disponible), y Termodinámica.

Si la Reacción se efectúa en presencia de catalizadores se presenta las Reacciones involucradas cuando estas son publicadas y no son propiedad de alguna industria como es el caso que se presenta cuando el desarrollo del Proceso es nuevo.

**SEPARACION:** Para tener un concepto global del Proceso considere pertinente, realizar una descripción del mismo incluyendo así, como consecuencia los trenes de separación involucrados y sus variantes para diferentes tecnologías. Dichas variantes o cambios en la secuencia de separación pueden ser comprendidos de una mejor forma con la ilustración del Diagrama de flujo en cuestión.

SISTEMAS AUXILIARES: Se hace mención de los requeri-  
mientos unitarios principalmente de Energía Eléctrica, Agua de-  
Enfriamiento, Vapor, y Combustible.

Especificaciones: URFA

1) URFA GRADO FERTILIZANTE

Producto	Cantidad
Total de Nitrógeno, % peso, mín	46.3
H <sub>2</sub> O, % peso, max	0.3
Imp., % peso, max	0.9
NH <sub>3</sub> libre, ppm, max	150
Fe, ppm, max	2
Tamaño, mm. (Perdígón)	3.4
Análisis Granulométrico, % peso, mín	95

2) URFA GRADO TÉCNICO

Producto	Cantidad
Total de Nitrógeno, % peso, mín	46.3
H <sub>2</sub> O, % en peso, max	0.3
Imp., % en peso, max	0.4
NH <sub>3</sub> libre, ppm, max	100
Fe, ppm, max	1
Cenizas, ppm, max	20
Aceite, ppm, max	20
Color, 100 g en 100 ml.	
de Metanol, 10 ml. APHA, max	15
Turbidez, 50 g en 100 ml.	
de H <sub>2</sub> O, 10 ml. Sol. APHA, max	20
pH, mín	6.5

PROPIEDADES QUÍMICAS

Punto de Fusión

130.7°C

Punto de Ebullición

130.7°C



Índice de Refracción, $n_D^{20}$	1.484, 1.602
Gravedad Específica, $d_4^{20}$	1.335
Forma de Cristales	Tetragonal, Agujas o Prismas
Calor de Fusión	60 cal/g. ENDOT.
Energía Libre de Formación, C 25°C	- 47 100 cal g mol
Calor de Solución, en H <sub>2</sub> O	58 cal/g ENDOT.
Calor de Cristalización 70% Sol. Urea Acuosa	110 cal/g EXOT.

UREA (TON. DE NITROGENO)  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	179,080	156,041	138,366	184,695	236,311
IMPORTACION	37,910	22,713	70,040	101,798	167,230
EXPORTACION	-----	4,600	7	-----	-----
CONSUMO APARENTE	216,990	174,154	208,399	286,493	403,541
CRECIMIENTO C.A. %	(18.7)	19.7	19.7	37.5	40.8
CAPAC. INSTALADA	199,180	199,180	199,180	350,980	350,980

NOTAS: (1) Incluye Urea para uso Industrial principalmente destinada a la Fabricación de Resinas.  
La derivación para este uso es menor del 5%.

(2) Proyectos Anunciados por: 495,000 T/A para 2o. Semestre de 1982  
Statua: Construcción.

(3) Productor: Fertilizantes Mexicanos.

Cuadro. 4.1

CUADRO 4.2  
UREA  
PROYECCION DE LA DEMANDA INTERNA Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Proyección de la demanda (1)	1,342,000	1,443,000	1,460,000	1,594,000	1,635,000	1,707,000	1,772,000	1,853,000
Capacidad instalada	1,753,000	2,743,000	2,743,000	3,733,000	3,733,000	4,228,000	4,228,000	4,228,000
Producción (2)	1,391,000	1,870,000	2,365,000	2,687,000	3,306,000	3,800,000	3,949,000	4,097,000
Déficit	-	-	-	-	-	-	-	-
Excedente	49,000	430,000	905,000	1,109,000	1,683,000	2,093,000	2,177,000	2,244,000

- (1) En esta proyección se incluye también la urea que se utilizará para elaborar soluciones nitrogenadas.
- (2) Las cifras de producción corresponden a las plantas actuales y proyectos en construcción.

UREAMaterias Primas:

## AMONIACO Y ANHIDRIDO CARBONICO

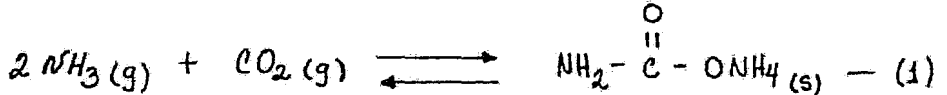
## Disponibilidad:

Entraron en operación cuatro Plantas de Isofoco y  $CO_2$  por parte de PEMEX en el período 77-81, considerando tener un excedente con las otras cuatro Plantas que entrarán en operación en el período 83-90. (Ver cuadros Nos. 4.14 y 4.15)

## UREA

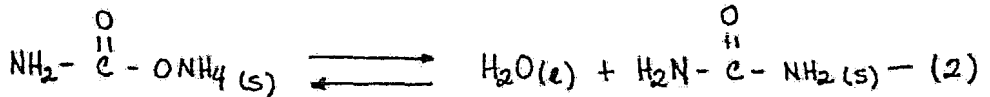
REACCION:

La obtención de Urea a partir del Carbonato de Amonio, es de acuerdo a las siguientes reacciones:



$$\Delta H_{298}^\circ = -38078$$

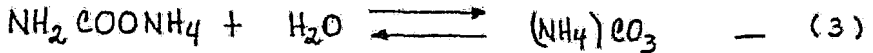
$$\Delta F_{298}^\circ = -7252$$



$$\Delta H_{298}^\circ = +6259$$

$$\Delta F_{298}^\circ = 5660$$

con esta posible Reaccion Secundaria:



La mayor parte de la Urea puede fabricarse en con-  
junción con plantas de Amoníaco sintético, ya que el Dióxido  
de Carbono necesario se encuentra disponible del gas de  
síntesis en el sistema de purificación con un costo muy ba-  
jo. La ecuación de equilibrio (1) es:

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

Si los reactantes se encuentran presentes en canti-  
dades estequiométricas:

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{2P}{3}, \quad P_{\text{CO}_2} = \frac{P}{3}, \quad K_p = \frac{27}{4P^3}$$

en donde P es la presión total.

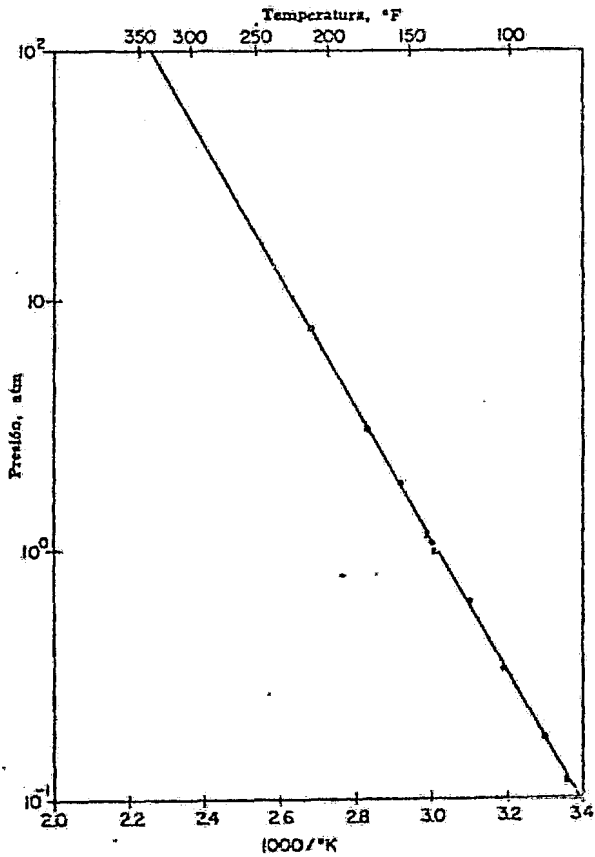


Fig. No. 4.1 Presiones de vapor del Carbamato de Amonio en el equilibrio.

Puesto que  $K_p$  es una función de la Temperatura únicamente, la Presión de equilibrio ó Presión de Descomposición  $P$  es también una función de la Temperatura, siempre y cuando los gases sean ideales. Los valores de  $P$ , se encuentran graficados en la Fig. No. 4.1. Se producirá Carbamato de Amonio si los del Reactantes se pasan a un recipiente — frío a una Presión mayor que la Presión de Descomposición.

Comercialmente, el Amoníaco y el Dióxido de Carbono se pasan a un reactor en el cual se mantiene una temperatura de 175 a 220° C, y una Presión de 170 a 400 atm. Se forma una masa fundida que está compuesta por Carbamato de Amonio, Urea, Agua y Amoníaco que no reaccionó. A la temperatura del reactor, se llega a un equilibrio de acuerdo a la Ec. (2), en el cual casi la mitad del Carbamato se convierte a Urea. El rendimiento de Urea se favorece por la elevada temperatura, alta presión y relaciones estequiométricas de los reactantes. En la práctica se emplea hasta un exceso de 200 veces del Amoníaco requerido para compensar el que se disuelve en el fundido.

También la Presión y la Temperatura máximas se limitan por los problemas de corrosión de los recipientes. La mezcla de Urea y Carbamato es extremadamente corrosiva y se deben emplear recubrimientos de Plata, Plomo y Acero inoxidable.

#### Procesos de Fabricación/Separación

Los diferentes procesos de Urea se pueden clasificar como sigue: (1) de un Paso; (2) de Recirculación Parcial; (3) de Recirculación Total

La única diferencia en los Procesos reside en el -- manejo de los gases desprendidos durante la descomposición -- del Carbamato de Amonio. La selección de Proceso está deter -- minada exclusivamente por la localización de la planta y si el proceso de la Urea se integrará ó no con otras operacio -- nes. El proceso de un Paso y el de Recirculación Parcial se -- rán los más económicos si los gases que se desprenden en la producción de la Urea se emplean en la fabricación de Sulfa -- to o Nitrato de Amonio.

Por otra parte deberá utilizarse el Proceso de Re -- circulación Total si no hay forma de disponer de los Gases -- de Amoníaco. Nótese que el Proceso Ideal será aquel en el -- cual la mezcla gaseosa de la descomposición se recomprime -- y se envía de nuevo al Reactor. Sin embargo, esto no puede -- hacerse, debido a que el aumento de la Presión formaría -- Carbamato sólido que dañarí a los compresores.

En el Proceso de un Paso, el líquido del Reactor -- se atomiza a baja Presión y se calienta para desprender el -- Amoníaco y descomponer el Carbamato que no reaccionó. La -- solución resultante tiene 80% de Urea, que puede usarse di -- rectamente o concentrarse hasta cristalizarla. Los gases -- desprendidos pueden absorberse en Acido para producir Ni -- trato o Sulfato de Amonio.

La conversión de Amoníaco a Urea es solo del 32%, de manera que se producen varias toneladas de Sulfato o Nitra -- to de Amonio por tonelada de Urea.

El Dióxido de Carbono en estos gases se pierde. El --



proceso tiene un bajo costo inicial en equipo y bajos consumos de vapor y Agua de enfriamiento.

En el Proceso de Recirculación Parcial, el Carbamato se descompone primero a 350 psig., lo que dá un gas cuya composición es principalmente Amoníaco que se recircula al reactor.

El desdoblador secundario trabaja a 30 psig, y dá una mezcla de Amoníaco y Dióxido de Carbono que puede emplearse para fabricar fertilizantes.

Se han desarrollado varios Procesos de Recirculación Total. Por ejemplo, el Amoníaco y el Dióxido de Carbono se pueden separar, absorbiéndolos en un disolvente apropiado y recirculándolos individualmente al Reactor. En otro proceso el Carbamato se Recircula como suspensión en un aceite. Un desarrollo importante es el Proceso de Recirculación líquida, donde la mezcla gaseosa se absorbe totalmente en Agua y se Recircula al Reactor.

## UREA

Tecnología: STAMICARBON BV.

**Aplicación:** Un Proceso para la manufactura de Urea a partir de Amoníaco con una eficiencia basada en Amoníaco de 45 a 100%.

**Descripción:** En el Reactor, operando a 130-150 atm.g. con Temperaturas de 170-190°C. y una relación  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  de 2.8-2.9, una parte del  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  reaccionan para producir Carbamato de Amonio, el cual, junto con el Carbamato de Amonio formado previamente en el condensador de alta presión, es parcialmente descompuesto a Urea, y Agua. El efluente del Reactor es separado como  $\text{CO}_2$  fresco a la presión de síntesis en un separador especialmente desarrollado con suministro externo de calor.

En el separador la mayor parte de Carbamato no convertido es descompuesto y el exceso de Amoníaco es vaporizado.-

Los gases resultantes,  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , son recirculados al condensador L&P, donde la mayor parte de los gases están listos para reaccionar y producir Carbamato de Amonio. El Carbamato y el gas no condensado, son, juntos con  $\text{NH}_3$  líquido, alimentados al reactor donde las reacciones mencionadas se llevan a cabo.

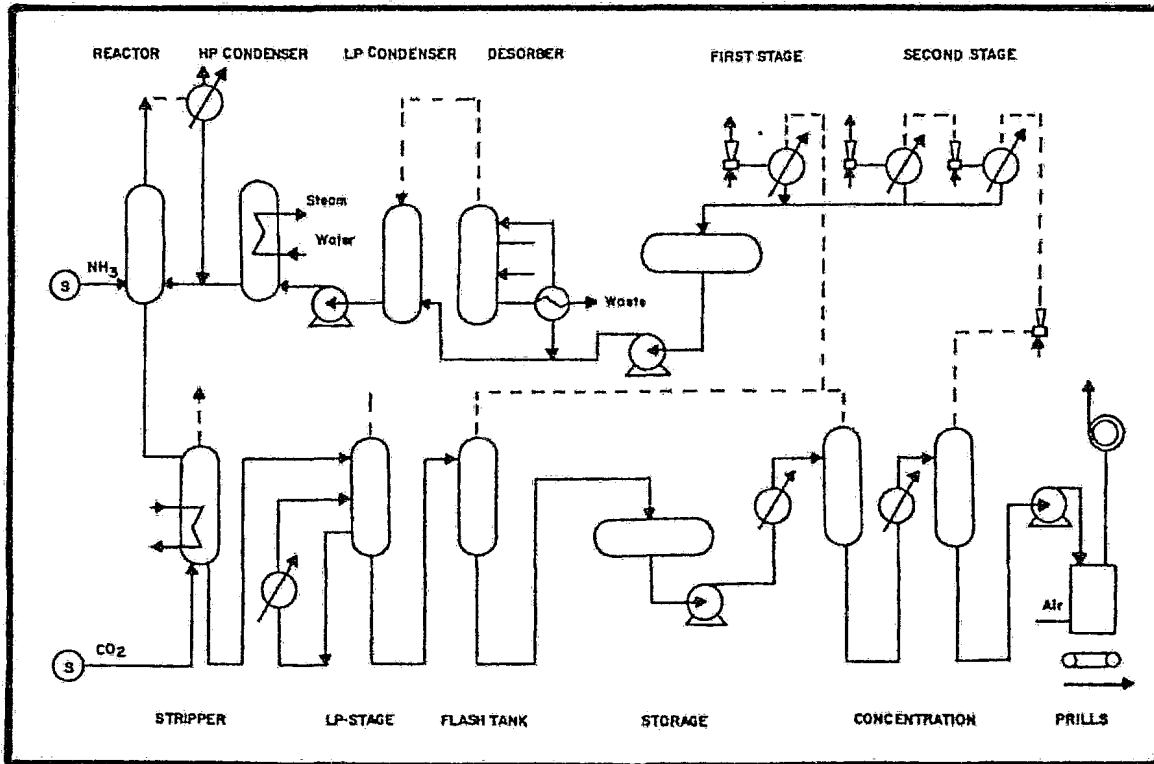
**Recuperación:** La solución de Urea separada, conteniendo pequeñas cantidades de Amoníaco y Dióxido de Carbono, es expandida y calentada a presiones entre 2 y 5 atm.g.

Los gases resultantes son eliminados y condensados en un condensador de Carbamato de baja presión.

Acabado: Para un producto granular conteniendo 0.7-0.8% de impurezas, el agua es evaporada en dos etapas bajo alto vacío progresivamente. Para un producto granular conteniendo 0.2-0.25% de impurezas, la Urea es cristalizada a vacío. Los cristales resultantes son secados y moldeados.

En ambos casos la Urea moldeada, conteniendo aproximadamente 0.2% de humedad, es granulada. No hay necesidad de un futuro secado del Producto.

Materiales: Los materiales para el Reactor, separador, condensador, evaporadores y otros equipos en altas temperaturas de Servicio son Aceros inoxidables de la Serie 300.



07

# UREA-STAMICARBON BV

FIG. No. 4.2

SERVICIOS AUXILIARES

	CONTENIDO DE	
	IMPURIZAS .7-.8%	.2-.25%
Potencia Kw-hr	120	140
Vapor Kg (25 atm.g)	1000	1100
Agua de enfriamiento m <sup>3</sup> ( $\Delta T = 11^{\circ}C.$ )	65	65
Producción de vapor saturado a 3atm.g.	150-200	350-400

## UREA

Tecnología: MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC

Aplicación: Un proceso para la manufactura de Urea a partir de Amoníaco líquido y Dióxido de Carbono .

Descripción: MITSUI TOATSU ofrece seis procesos para la manufactura de la Urea: un paso, recirculación parcial de Amoníaco, recirculación parcial, recirculación total, recirculación total mejorado y el nuevo proceso de recirculación total.

En el proceso mejorado de recirculación total, el  $\text{CO}_2$  es comprimido primero por un compresor accionado por una turbina de vapor, y después por un compresor recíprocante. El  $\text{CO}_2$ , Amoníaco líquido y la solución de Carbamato recirculada reaccionan a  $190\text{--}200^\circ\text{C}$  y  $3300\text{--}3500$  psig.. El efluente del reactor es entonces descompuesto en el separador HP (alta presión) operando a  $210\text{--}285$  psig..

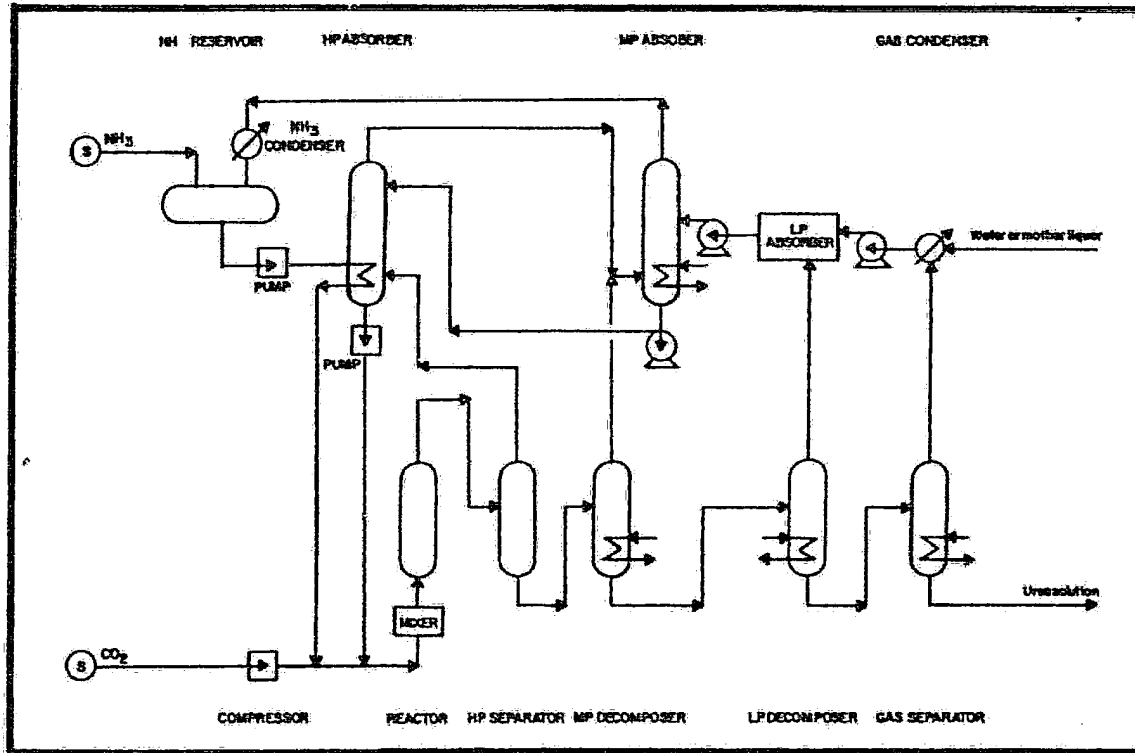
La solución de Urea resultante contiene un mínimo de Amoníaco y  $\text{CO}_2$ . Estos componentes son eliminados a  $14\text{--}28$  psig. en el separador LP (baja presión) y aproximadamente a  $14.7$  psig en el separador de gas. Las corrientes principales provenientes de éstos recipientes son condensadas y utilizadas como solución absorbente en el absorbedor HP. La solución de Urea del separador de gas es entonces concentrada para conversión a cristales ó perdigones.

El nuevo proceso de recirculación total es mostrado en el diagrama de flujo.

Se caracteriza por reducción en el consumo de energ

gía y usa un exeso de Amoníaco en el reactor y una etapa de gasificación a presión elevada en la corriente inferior del reactor. El exceso de Amoníaco favorece alta conversión por paso. En el separador HP, el exceso de Amoníaco es eliminado, vía flasheo a 850-1140 psig. El vapor de Amoníaco es entonces condensado en el absorvedor HP. La solución de Carbamato del absorvedor HP es mezclada con Amoníaco líquido calentado y  $\text{CO}_2$  y, después el intercambio de calor produce un vapor de baja presión, el cual es cargado al reactor. La solución de Urea a la salida del separador HP sigue la misma secuencia del proceso mejorado de Recirculación Total.

La solución de Urea de los dos procesos mencionados puede ser vendida tal cual, pero usualmente se convierte a cristales o perdigones. La concentración vía cristalización al vacío dá como resultado cristales conteniendo menos de 0.1% de impurezas y perdigones con 0.3% de impurezas. La concentración en un evaporador resulta con perdigones con 0.8% de impurezas, grado fertilizante.



**UREA-MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.**

FIG. No. 4.3



SISTEMAS AUXILIARES

REQUERIMIENTOS POR TON. METRICAS DE UREA.

	RECIRCULACION TOTAL		NUEVO PROCESO DE RECIRCULACION <u>TO</u> TAL	
	CRISTALES PERDIGONES		CRISTAL PERDIGONES	
Energía Eléctrica, Kw-hr.	110	95	120	100
Vapor (600 psig. Ton. Met.)	0.89	1.06	0.63	0.82
Agua de enfriamiento, gals. (27°F.)	14500	15300	12900	12400

UREATecnología. SNAMPROGETTI

**Aplicación:** Un proceso para la manufactura de Urea a partir de Amoníaco líquido y Dióxido de Carbono.

**Descripción:** El Amoníaco y el Dióxido de Carbono -- reaccionan a  $150 \text{ Kg/cm}^2$  para obtener Urea y Carbamato de Amonio. El contenido de Carbamato del efluente del reactor -- es completamente descompuesto y separado en una etapa simple a alta presión, recirculando el Carbamato al reactor. -- Un eyector (con Amoníaco de alimentación como medio de accionamiento) proporciona la potencia motriz para regresar la -- solución de Carbamato de alta presión al reactor en el ciclo de síntesis evitando el uso de una bomba y obteniendo -- condiciones estables de operación colocado al mismo nivel -- del condensador de Carbamato instalado a la salida del piso. Este arreglo es esencial para plantas grandes.

El exceso de Amoníaco obtenido en la solución de Urea del efluente del reactor es enviado al separador del -- Carbamato como medio de separación para lograr la completa-disociación del Carbamato. Los vapores pasan al condensa -- dor de Carbamato de alta presión, en el cual la condensa -- ción permite la producción de vapor.

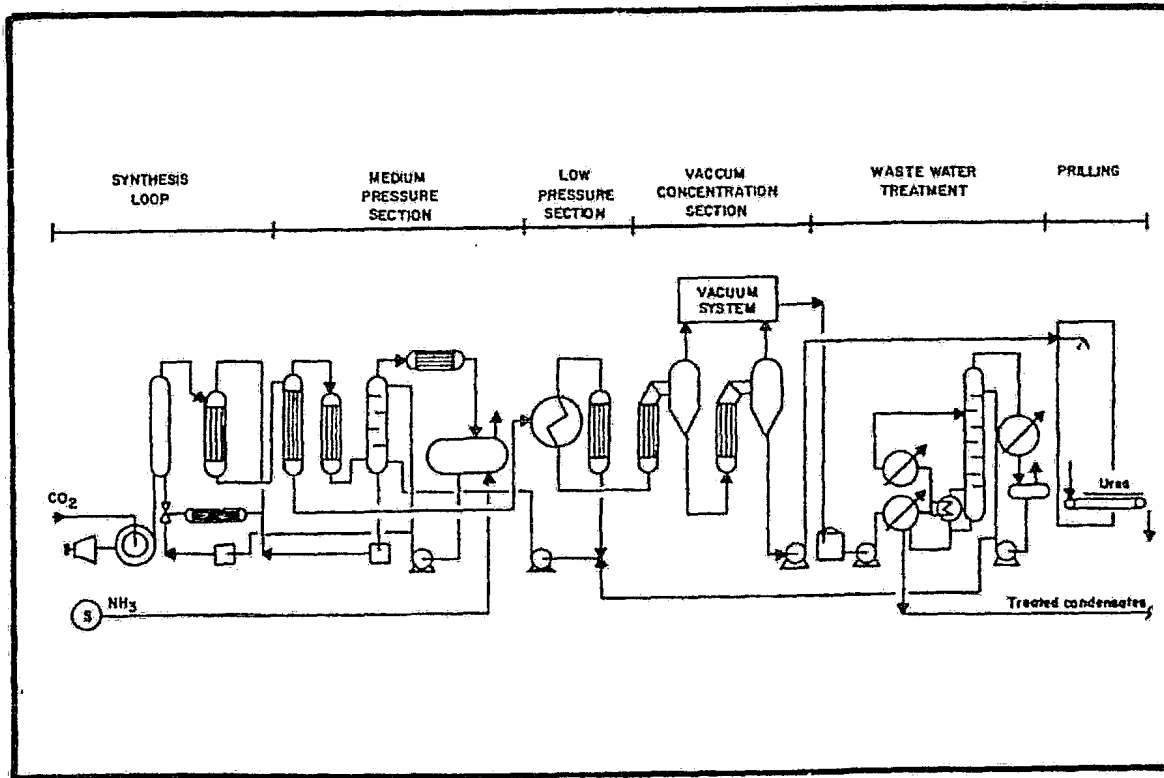
Operando a  $185^{\circ}\text{C}$ . y a una relación mol en la alimen -- tación  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  de 3.5:1 en el reactor y a  $20^{\circ}\text{C}$ . en el se -- parador de Carbamato, la conversión total de  $\text{CO}_2$  en el ci -- clo de síntesis excede a 90%.

Recuperación de Amoníaco: La solución de Urea a la salida del separador de Carbamato es expandida y calentada en dos etapas sucesivas a baja presión donde el Amoníaco residual y las trazas de  $\text{CO}_2$  son flasheadas.

El Amoníaco a la columna de recuperación y recirculado como Amoníaco anhidro al reactor; la pequeña cantidad de  $\text{CO}_2$  es recirculada como solución de Carbonato de Amoníaco al condensador de Carbamato.

Acabado: La producción de perdigones de 0.75% de impureza, enfocada a la mayoría de aplicaciones como fertilizante, involucra concentración al vacío de 75% de solución de Urea proveniente de la sección de recuperación de Amoníaco y del "Prilling". La producción de perdigones de baja impureza (.25%) involucra: Cristalización al vacío, separación del líquido madre y cristales en una centrífuga, secado de cristales, fundición y "Prilling". Parte del líquido madre, rico en impurezas, es alimentado dentro de un separador donde la alta concentración de Amoníaco es transformado a Urea.

Problemas de corrosión: El ciclo de síntesis opera a temperaturas moderadas y presiones, con un elevado exceso de Amoníaco. De tal manera que los problemas de corrosión son totalmente eliminados.



**UREA-SNAMPROGETTI**

FIG. No. 4A

SISTEMAS AUXILIARES

REQUERIMIENTOS POR TONELADA DE UREA

	VIA CONCENTRACION	VIA CRISTALIZACION
Vapor ( $25 \text{ Kg/cm}^2$ ) tons. met.	0.9	1.0
Energía Eléctrica, Kw-hr	120	130
Agua de enfriamiento ( $\Delta T=10^\circ\text{C}$ ) $\text{m}^3$	75	75

ACIDO ACETICO

Especificaciones:

Las siguientes especificaciones indican la Pureza Química del Acido Acético.

Pureza: 99.85% por peso; Gravedad Esp. a 20/20°C, --- 1.0505-1.0520; Rango de Destilación, 1°C max; Punto de Ebullición inicial, 117.3°C min; Punto de Secado, 118.3°C max; Punto de Congelamiento, 16.35°C min; Pt-Co; Acetaldehído, 0.05% en peso max; Contenido de Fe, 1.0 ppm; Metales Pesados 0.5 ppm max; Cloratos, Sulfatos y Acidos Sulfurosos, 1.0 ppm, max;

Propiedades Físicas:

Punto de Fusión, °C	16.6
Punto de Ebullición, 760 mmHg, °C	118.8
Densidad, $d_4^{20}$	1.0492
Índice de Refracción, $n_D^{20}$	1.37182
Punto de Congelamiento (99.9%)	16.43°C
Gravedad Específica aparente, a 20/20°C	1.0510
Coefficiente de Expansión cúbica, C 20°C	$1.071 \times 10^{-3}$
Presión crítica, atm	52.7
Temperatura crítica, atm	321.6
Constante dieléctrica:	
2°C (Sólido)	4.1
20°C	6.15
Conductividad Eléctrica, C 25°C, mho/cm	$1.12 \times 10^{-9}$
Constante de Ionización, a 25°C	$1.753 \times 10^{-5}$
S -10g K	4.26
Susceptibilidad Magnética, cgs	$- 0.526 \times 10^{-6}$

Capacidad Inductiva Específica, a 18°C	9.7
Tensión Superficial, a 20°C, en aire, dina/cm	- 27.6
Densidad vapor (aire=1)	2.07
Viscosidad, cp	
20°C	1.22
40°C	0.3
Calor Específico, a 0°C, cal/g(°C)	
Líquido	0.468
Sólido	0.487
Calor de Combustión, K cal/mol	- 809.4
Calor de Formación, K cal/mol	116.2
Calor de Fusión, a 16.7°C, cal/g	44.7
Calor de Solución, a 18°C, K cal/mol	0.375
Calor de vaporiz., a 118.1°C, cal/g	35.8
Temp. autoignición, °C	365
Límite de Explosión, en Aire (Límite Inferior) % vol	4
Punto "Flash", °F	130

ACIDO ACETICO  
(TONELAJAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	36,113	57,120	64,336	73,999	84,812
IMPORTACION	2	-----	-----	-----	24
EXPORTACION	160	171	180	-----	-----
CONSUMO APARENTE	35,955	56,949	64,156	73,999	84,836
CRECIMIENTO C.A. %	2.4	58.4	12.7	15.3	14.6
CAPAC. INSTALADA	42,600	66,000	66,000	69,000	69,000

NOTAS: (1) Existe un Proyecto de Ampliación por 108,000 T/A.

(2) Productores: CELANFSE MEXICANA, S.A.  
QUIMICA SIMEX S. A.

(3) Parte se obtiene como subproducto en el Proceso de obtención del AM.

PERFIL DE LA DISTRIBUCION DEL MERCADO

MERCADO	%
Anhidrido Acético	61
Acetato de Celulosa	16
TPA	9
Esteres Acéticos	5
Otros	9
	<u>100</u>

Cuadro 4.3



CUADRO 4.4  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>Acido Acético</u>								
Consumo en la elaboración de:								
acetato de celulosa (1)	12,262	12,262	12,262	12,262	12,262	12,262	12,262	12,262
ácido acético, ésteres del	7,864	8,872	10,098	11,024	12,039	13,135	14,341	15,655
ácido monocloroacético	1,184	1,230	1,282	1,324	1,368	1,417	1,464	1,518
anhídrido acético	78,879	85,354	93,016	99,255	107,051	114,960	123,557	132,880
Consumo como solvente (2)	11,405	13,686	16,423	18,400	27,100	28,450	29,800	31,150
Proyección de la demanda	111,594	121,404	133,081	142,765	159,820	170,224	181,424	193,465
Capacidad instalada (por síntesis de acetaldehído)	177,500	177,500	177,500	177,500	177,500	177,500	177,500	177,500
Capacidad instalada (por recuperación)	33,976	41,476	41,476	41,476	41,476	41,476	41,476	41,476
Capacidad adicional (por recuperación)	-	-	-	-	-	-	-	14,976
Producción (por recuperación)	29,136	30,529	31,704	33,316	35,439	37,495	39,955	47,547
Producción (por síntesis)	109,458	117,875	128,377	136,449	151,381	159,729	168,469	172,918
Producción total	138,594	148,404	160,081	169,765	186,820	197,224	208,424	220,465
Excedente (3)	27,000	27,000	27,000	27,000	27,000	27,000	27,000	27,000

- (1) El acetato de celulosa en realidad se elabora a partir de anhídrido acético y celulosa, pero la planta elaboradora de aquel producto está provista de instalaciones para transformar el ácido acético que se recupera más el nuevo en anhídrido acético necesario para el proceso.
- (2) Se refiere al ácido acético utilizado en el proceso de obtención de ácido tereftálico a partir de p-xileno. Se estima que se consumen 0.1 Ton. de ácido acético en la elaboración de 1 Ton. de ácido tereftálico por esta ruta.
- (3) Se considera que se exportaría el 25% de la capacidad instalada de las nuevas plantas que se localicen en las zonas preferenciales señaladas por el Plan Nacional de Desarrollo Industrial.

ACIDO ACETICOMaterias Primas:

## ACETALDEHIDO

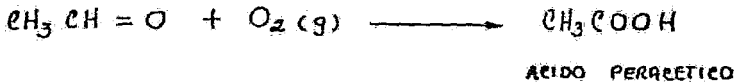
## Disponibilidad:

La estructura productiva del Acetaldehído aún no es completa, puesto que no satisface completamente la demanda. Para lograr esto, Petroleos Mexicanos tiene en fase de Ingeniería una Plante de 150,000 T/A y otra en planeación también de 150,000 que deberán entrar en operación para 1985 y 1987 respectivamente, disponiendo de un excedente a partir de éste último año.

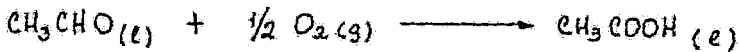
(Ver cuadro No. 4.11 )

## ACIDO ACETICO

La reacción en base al Acetaldehído se lleva a cabo normalmente en la fase líquida de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Lo cual es equivalente a la reacción total



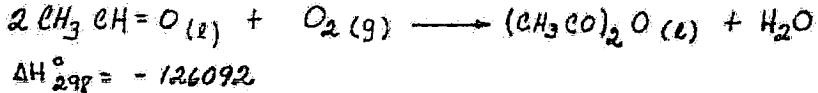
$$\Delta H_{298}^\circ = -70000$$

$$\Delta F_{298}^\circ = -61000$$

El equilibrio es virtualmente 100% a la derecha a temperatura ordinaria. Se puede usar aire u oxígeno a temperatura de 160°C. y a presión suficiente para mantener el Acetaldehído en forma líquida. Se usa un catalizador de Acetato de Manganeso o Cobalto para evitar la formación de cantidades explosivas de Acido peracético.

Es posible modificar el proceso de oxidación para obtener Anhídrido Acético directamente. El proceso modificado incluye la eliminación del Agua sobre el uso de un éster como el Acetato de Etilo, Acetato de Metilo, ó Dibutil ftalato que forman azeótropos con el Agua, pero no con el Acido Acético ó el Anhídrido Acético. También es necesario usar un catalizador diferente, tal como el Acetato de Níquel más Manganeso, Cobre más Manganeso ó Cobre más Cobalto. Las reacciones son bastante complejas, pero la reacción total -

puede escribirse como:



La relación de Anhídrido Acético y Acido Acético -- que se produce depende de la cantidad relativa de ésteres -- que se usen. Por ejemplo, empezando con una relación de 1:1 de Acetato etílico a acetaldehído, se obtiene un producto -- final de más de 50% de Anhídrido Acético. La oxidación se -- efectúa a temperaturas de 100 a 120° F. y a presiones de -- 80 psig., usando un catalizador de aproximadamente 0.1% de -- mezcla de Acetatos de Cobre-Cobalto ó Cobre-Manganeso. La -- importancia del proceso enfocado a la producción de Anhídri -- do Acético es que produce el Anhídrido directamente, elimi -- nando la necesidad de una deshidratación costosa del Acido- -- Acético.

## ACIDO ACETICO

Tecnología: BP CHEMICALS LTD.

**Aplicación:** Un proceso para la producción de Acido-Acético por oxidación en fase líquida con aire de un destilado de hidrocarburos ligeros. Acido Fórmico, Acido Propiónico y opcionalmente Acetona son recuperados como sub-productos.

**Descripción:** La alimentación consiste de hidrocarburos comprimidos de Nafta ligera en el rango  $C_5-C_7$ ; la oxidación da una variedad de productos, pero se ha encontrado que los productos de oxidación intermedia tales como cetonas y ésteres pueden ser recirculados para eliminarse. Los productos de uso final incluyen ácidos orgánicos, opcionalmente Acetona y residuos líquidos los cuáles pueden ser quemados para producir vapor. Dependiendo del proceso seleccionado, la alimentación y modo de operación, un total de 0.35-0.75-tons. de subproductos (Acido Fórmico, Acido Propiónico y Acetona) por tonelada de Acido Acético pueden ser recuperados.

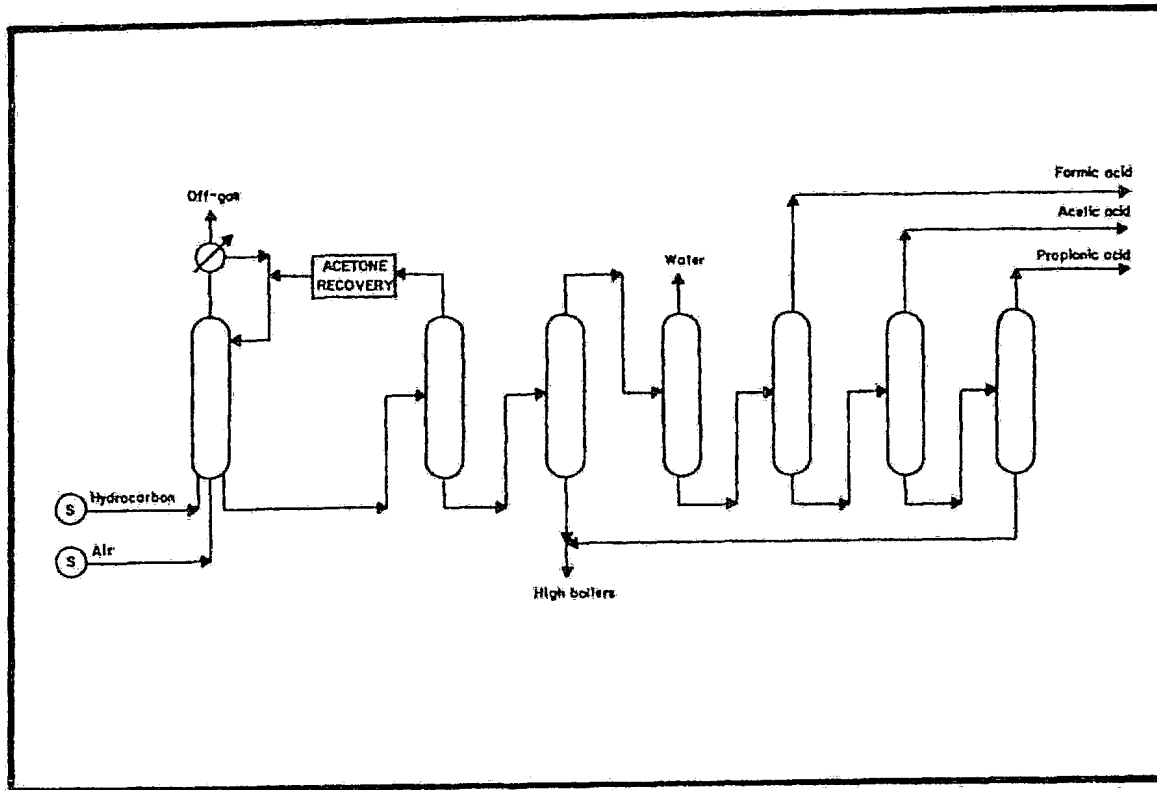
La oxidación, la cual es extremadamente exotérmica, se lleva a cabo en un reactor de acero inoxidable a temperaturas de  $170-200^{\circ}C$  y a una presión de aproximadamente de  $50 \text{ kg/cm}^2$ . El gas de salida de reactor es enfriado en etapas sucesivas y los condensados obtenidos son regresados al reactor.

El producto líquido de la reacción el cual consiste de una mezcla compleja de ácidos orgánicos, agua e intermedios parcialmente oxidados, es eliminado del reactor y procesado en una serie de columnas de destilación.

El aislamiento del producto consiste esencialmente de la eliminación de cabezas de productos intermedios y -- fondos para eliminación de compuestos de alto punto de ebullición, deshidratación y separación de ácidos. Acetona es opcionalmente extraída de la corriente de recirculación de intermedios en una pequeña unidad adicional.

Todos los productos obtenidos son de alta pureza y son susceptibles para todos los usos comerciales principalmente para agricultura y alimentación.

Un notable funcionamiento de proceso es la aplicación de varias técnicas de conservación de energía. Esto es, que el calor de reacción es utilizado para generar vapor y la expansión del gas de salida a alta presión es empleada -- para proporcionar potencia eléctrica a los generadores de -- turbina y en el proceso de enfriamiento.



ACIDO ACETICO-BP CHEMICALS LTD.

FIG. No. 4.5

### ACIDO ACETICO

Tecnología: BAYER AG

Aplicación: Un proceso para producir Acido Acético a partir de fracción de n-buteno.

Descripción: n-butenos son convertidos a acetato de sec-butilo, con Acido acético recirculado en un reactor en cascada en fase líquida a 100-120°C. y 15-25 atm. El catalizador utilizado es un ión ácido de resina intercambiable el cual es suspendido en la mezcla de reacción. El catalizador es separado del efluente del reactor en una centrífuga y recirculado a los reactores.

El producto crudo es alimentado al separador de C<sub>4</sub> para separar los hidrocarburos C<sub>4</sub> no convertidos.

La mezcla de Acetato de sec-butilo y Acido acético proveniente de los fondos es alimentada al reactor de oxidación donde el butilacetato es oxidado con aire aproximadamente 200°C y 60 atm. sin presencia del catalizador. El gas de venteo obtenido en el reactor es lavado con Acido Acético en el separador y posteriormente quemado en el oxidador-catalítico para convertirlo a monóxido de carbono.

Este gas es expandido en una turbina para utilizarse como fuente de energía.

El vapor generado en el reactor es parcialmente utilizado para destilación y después de ser sobrecalentado con el gas de salida del oxidador catalítico, es parcialmente utilizado en una turbina. El compresor de aire es accionado con ambas turbinas.



El Acido acético crudo es alimentado a la columna azeotrópica, donde principalmente el Acetato de Butilo no convertido, sub-productos volátiles y Agua son eliminados. El Acetato de Butilo presente en forma de una capa superior es recirculado al reactor de oxidación sin ninguna purificación intermedia.

El Agua separada en la capa inferior es liberada de componentes orgánicos disueltos en el separador de Agua y purgada del sistema. El Agua requerida para la formación del Azeótropo es recirculada de los fondos del separador.

Los fondos de la columna azeotrópica son liberados de pequeñas cantidades de componentes de alto punto de ebullición en un "Flasher" y alimentados a la columna de Acido fórmico.

Los componentes de alto punto de ebullición son purgados del sistema. El Acido fórmico obtenido en la parte superior de la columna es quemado en el oxidador catalítico.

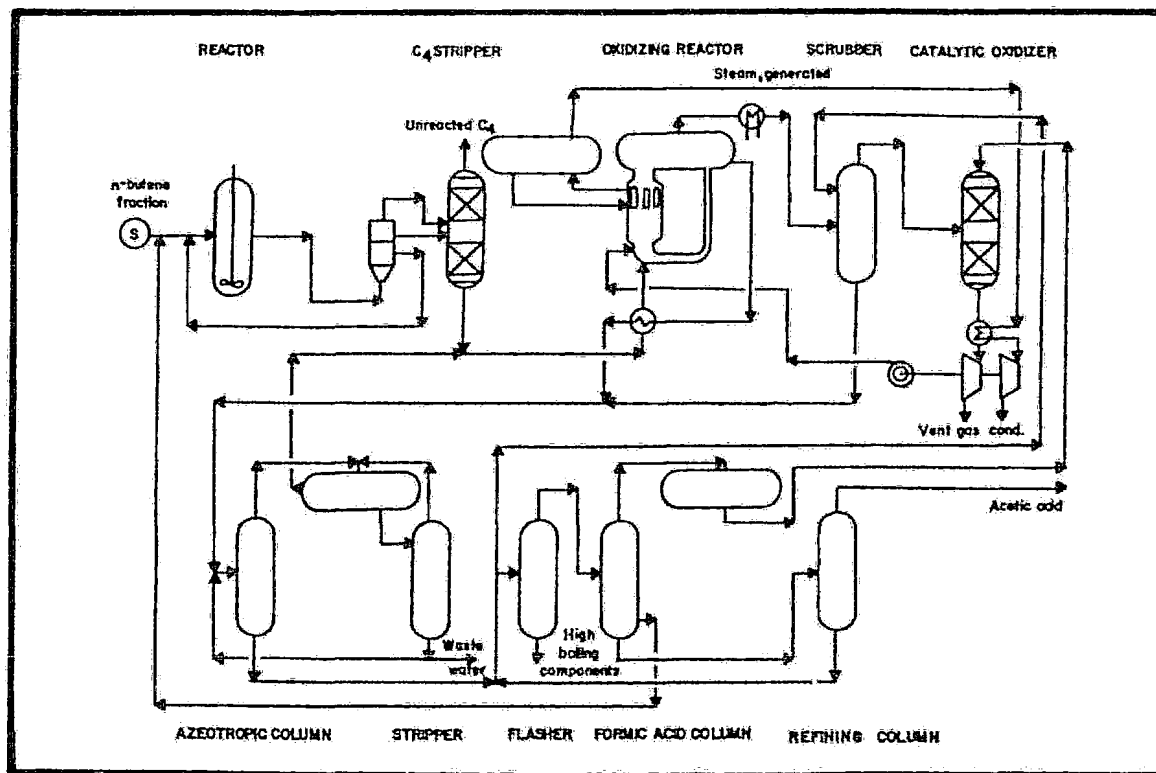
Los fondos de la columna de Acido fórmico son purificados para refinar el Acido acético por redestilación.

El producto de fondos de la columna de refinación es recirculado al "Flasher".

El Acido Acético recirculado para el primer paso de reacción es eliminado como corriente del lado inferior de la columna de Acido fórmico.

El Acido fórmico formado antes de ser quemado puede ser recuperado en una unidad adicional de destilación. Esto requeriría de modificaciones al oxidador catalítico así como al sistema para utilizar vapor.

Rendimientos: 800 Kg de n-butenos son convertidos—  
por 1000 Kg de Acido Acético producido, en el caso de re -  
cuperación de Acido fórmico, aprox. 790 Kg. de n-butenos y -  
100 Kg. de Acido fórmico por 1000 Kg. de Acido acético pro-  
ducido.



# ACIDO ACETICO-BAYER AG

FIG. No. 4.6

CUADRO 4.5

CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>Metilaminas</u>								
Consumo en la elaboración de:								
aceleradores de la vulcanización	737	817	912	1,006	1,105	1,214	1,333	1,464
cloruro de colina	1,724	1,900	2,089	2,256	2,436	2,633	2,843	3,071
N,N-dimetilformamida	3,150	6,085	6,570	6,970	7,087	7,821	8,259	8,734
Sevín	102	102	170	170	170	170	170	170
Proyección de la demanda	5,723	8,904	9,741	10,404	11,072	11,838	12,605	13,439
Capacidad instalada	8,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
Producción	5,723	13,904	14,741	15,204	16,072	16,838	17,605	18,439
Déficit	-	-	-	-	-	-	-	-
Excedente	-	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000

2

### MEETILAMINAS

Tecnología: UCB S.A.

Aplicación: Un proceso libre de contaminación para la producción de Mono, Di, Trimetilaminas en cualquier relación - partiendo de Metanol y Amoníaco.

Descripción: Amoníaco fresco, Metanol y la corriente de recirculación (Aminas + Amoníaco) son precalentados, vaporizados y sobrecalentados en un sistema de calentamiento lateral el cual permite una recuperación óptima de calor de las etapas posteriores del proceso sin ninguna alteración.

La corriente gaseosa es entonces pasada a control de temperatura sobre un catalizador UCB de alto rendimiento y la condición de equilibrio es alcanzada a la salida del reactor; el estado de equilibrio puede ser desplazado por efecto en la relación  $\text{CH}_3/\text{N}$  de la alimentación.

El tren de destilación, el cual es operado a baja presión, está compuesto de cinco columnas, cada una equipada con su condensador y reboiler.

El exceso de Amoníaco es obtenido en la parte superior de la primera columna; los fondos de la segunda columna, representan subproductos del Agua de reacción y los subproductos de alto punto de ebullición; la trimetilamina es separada en la parte superior de la tercera columna por destilación extractiva con Agua; el Agua de extracción es obtenida de los fondos de la cuarta columna a la vez que la quinta columna separa DMA como fondos y MMA en la parte superior.

Una ventaja de este proceso es que impurezas como subproductos, el Agua de reacción y el Metanol no convertido son

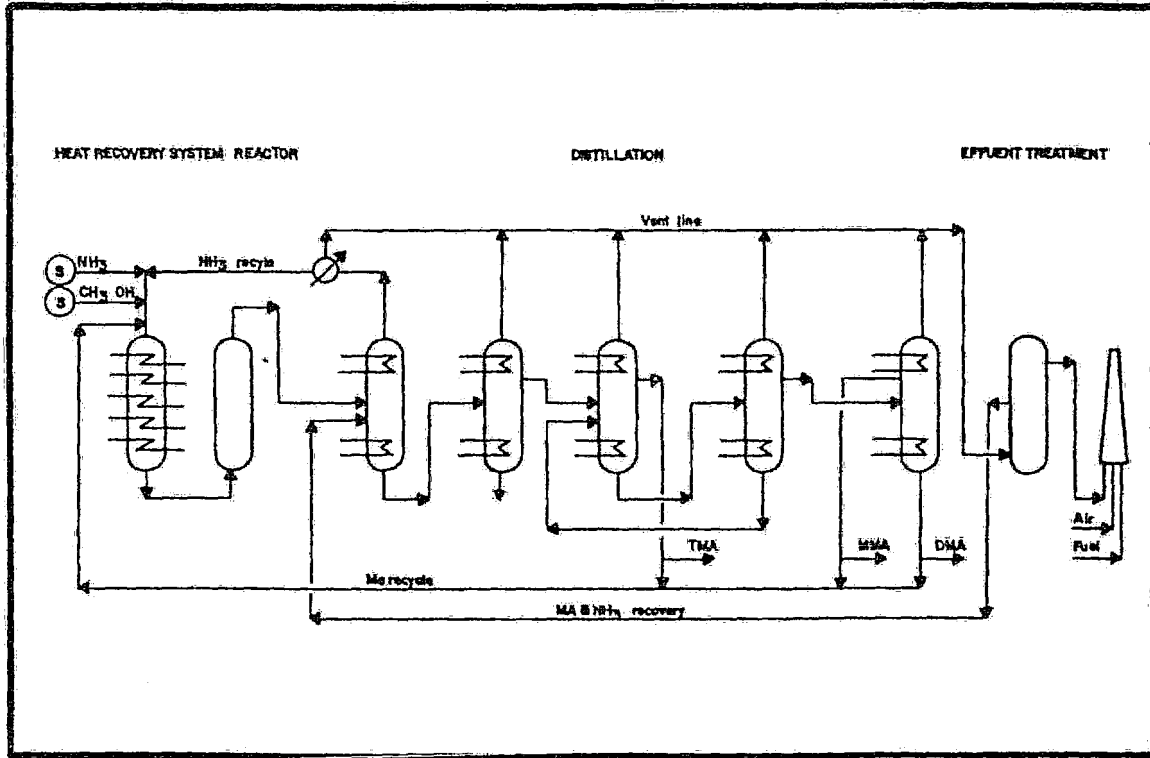
separados en la segunda columna y no tienen efecto futuro nocivo sobre la operación de las columnas de refinación de Aminas. Los fondos de la segunda columna representan solamente pequeñas cantidades de efluentes líquidos los cuales son eliminados por incineración o por biodegradación. Una segunda característica significativa del proceso del sistema de cinco columnas es que el Agua de extracción la cual es utilizada en la tercera columna para separar la Trimetilamina y que es recuperada libre de impurezas en los fondos de la cuarta columna, puede ser continuamente recirculada para destilación extractiva.

Varios sistemas de tratamiento de efluentes gaseosos son ofrecidos por el proceso completamente a prueba de olor.

Por cromatografía es continuamente controlado el Análisis de los productos intermedios y finales y un sistema de control del proceso completamente computarizado ha sido también comercializado.

Si bien las Metilaminas son productos no corrosivos, ciertamente los subproductos son sin embargo, altamente corrosivos y algunas partes del equipo son de Acero inoxidable.

El rendimiento global del Metanol y Amoníaco es de -- 96.5 %. El catalizador es de larga vida. La calidad del producto final cumple con las normas estrictas de pureza.



# METILAMINAS -UC BS.A.

FIG. No. 4.7

POLIESTIRENOEspecificaciones:

Tipo: Película.

Sp <sub>gr</sub>	1.05	
Resistencia a la ten- sión, 100 psi	M/D 9-12	T/D 9-12
Elongación, %	10-60	
Resistencia al impac- to, Kg/cm	1.5	
Resistencia al desga- rramiento, g/mil	4-20	
Resistencia al esta- llido, psi	30-45	

M/D: Dirección de la máquina

T/D: Dirección transversal

g/mil: ASTM: D1709



REFINAS DE POLIESTIRENO  
(TONELAJAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	48,749	51,402	80,121	81,763	89,668
IMPORTACION	1,082	2,258	2,310	3,942	2,067
EXPORTACION	-----	300	131	325	-----
CONSUMO APARENTE	49,831	53,360	82,300	85,380	91,735
CRECIMIENTO C.A. %	18,8	7.1	54.2	3.7	7.4
CAPAC. INSTALADA	57,500	97,500	108,819	113,900	117,700

NOTAS: (1) El Renglón de Producción e Importaciones implica Polímeros de Estireno, Copolímeros y Terpolímeros de Estireno.

(2) Existen Proyectos de Ampliación por: 84,000 T/A.

Cuadro 4.6

CUADRO 4.7

PROYECCION DE LA DEMANDA INTERNA Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>Poliestireno</u>								
Proyección de la demanda (1)	99,423	115,092	134,579	150,730	168,810	189,070	211,760	237,170
Capacidad instalada	194,680	204,680	204,680	204,680	204,680	204,680	204,680	204,680
Capacidad adicional	-	-	-	-	-	60,000	60,000	60,000
Producción	109,365	126,601	148,037	165,803	185,691	207,977	232,936	260,887
Exportación (2)	9,942	11,509	13,458	15,073	16,681	18,907	21,176	23,717

- (1) Se considera que se exportaría el 10% de la producción en el año 1984, manteniéndose esta cifra constante hasta 1990
- (2) Las cifras 1983-1985 corresponden a la regresión vs valor agregado manufacturero, ajuste potencial, que muestra una tasa promedio anual de 16.9%. Para el período 1986-1990 se consideró una tasa de 13.0%.

POLIOSTIRENOHistorial Polimer:

CONTINUA

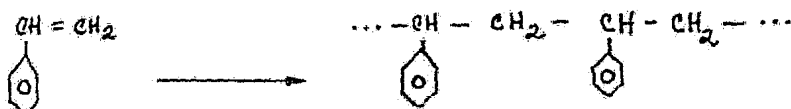
Disponibilidades:

Se espera cubrir próximamente la demanda con la Planta de Estireno y Estilbeneno programada para iniciar su operación en Julio de 1982 por parte de Petroleos Mexicanos. (Ver circulares Nos. 422 y 424)

## POLIESTIRENO

## REACCION:

El poliestireno puede producirse ya sea por polimerización de radicales libres, catiónica ó aniónica, de acuerdo con la ecuación:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -16500$$

Si bien, se puede producir poliestireno isotáctico mediante el uso del catalizador Ziegler, éste material es más caro y no ofrece ventajas importantes sobre el polímero atáctico. Por esta razón, el poliestireno comercial, se produce como un polímero lineal atáctico termoplástico.

## PROCESO DE FABRICACION/SEPARACION

Comercialmente el estireno puede polimerizarse usando cualquiera de los métodos estándar, incluyendo la polimerización en masa, solución, suspensión ó emulsión; no obstante, la polimerización por suspensión ó en masa es la que se usa con más frecuencia. En el proceso continuo en masa, el monómero del estireno se lava primero con sosa cáustica para eliminar el inhibidor (p-ter-butilcatecol) y se carga a un reactor de Acero inoxidable, con agitación. Se añade un iniciador de peróxido y se permite que la polimerización continúe a temperatura de 175 a 185 °F. hasta que el material se hace viscoso y pueda manejarse convenientemente (30 a 35% de polimerización). El producto del reactor se descarga a una torre de cristal que mantiene un gradiente de temperatura de 220° F. en la parte superior y 400° F. en la parte inferior. El polímero viscoso pasa lentamente por la torre, y se extruye en el fondo como una varilla, la cual se corta y se prepara como polvo de moldeo.

La polimerización en suspensión del estireno se efectúa en la manera usual usando reactores agitados cuya capacidad pueda ser de varios miles de galones. Se usa un iniciador soluble en aceite, y la temperatura normalmente se limita a 200° F. para mantener la presión abajo de la atmosférica. El monómero que, no reacciona se elimina por destilación con vapor, y las pequeñas perlas de poliestireno se centrifugan y secan por completo.

En la práctica, el peso molecular y las propiedades físicas del polímero se afectan fuertemente por la temperatura de la polimerización. Las altas temperaturas provocan-

una reacción más rápida, pero los polímeros son de bajo peso molecular y quebradizos.

A bajas temperaturas la polimerización es más lenta el polímero es de alto peso molecular, resistente y difícil de fabricar.

Se debe lograr un compromiso entre el tiempo de reacción y las propiedades que se deseen en el producto final.

## POLIESTIRENO

Tecnología: ARCO TECHNOLOGY, INC.

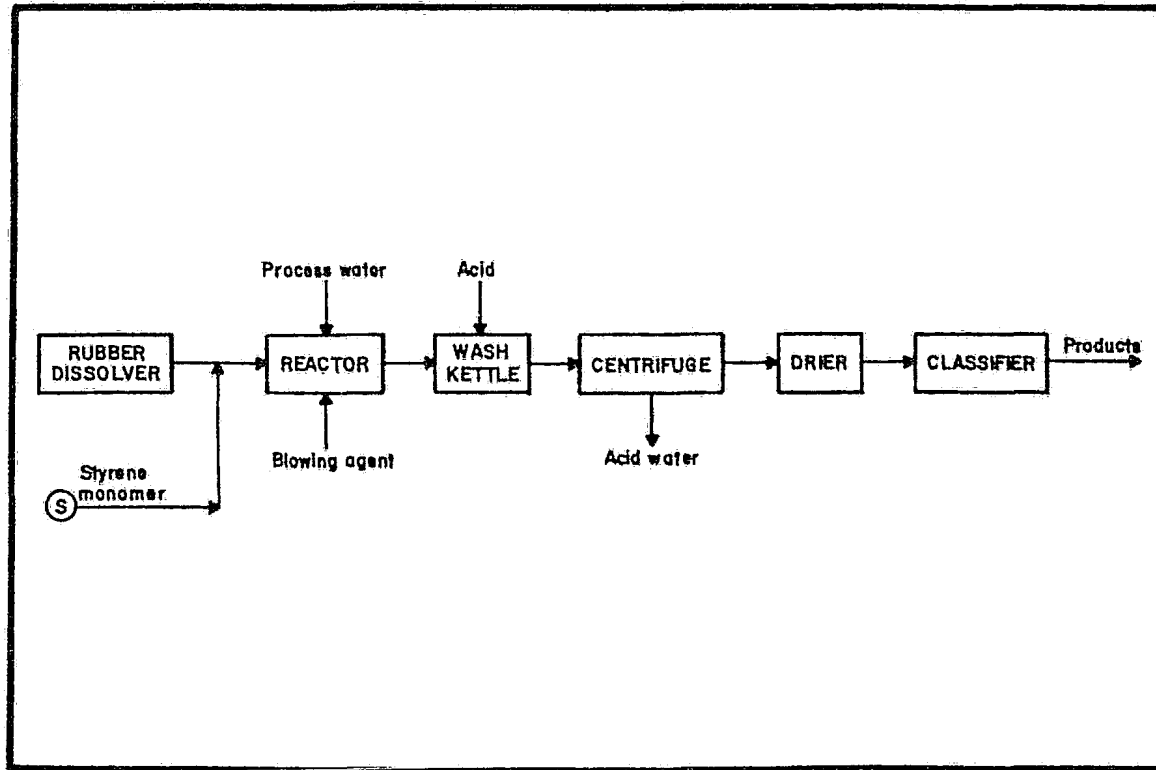
Aplicación: Producción de poliestireno grado impacto o poliestireno expandible o cualquier combinación de ellos, utilizando tecnología de suspensión.

Descripción: El estireno es polimerizado en un medio acuoso conteniendo los iniciadores propios y agentes de dispersión y suspensión. Los elastómeros ó agentes de hinchamiento son adicionados para producir poliestireno grado-impacto o expandible, respectivamente. El estireno es polimerizado en los reactores batch hasta que el grado de polimerización deseado es alcanzado. El total de componentes volátiles puede ser reducido a menos de 50 ppm.

El polímero es enviado a un tanque de lavado donde se agrega ácido y el agua es eliminada por centrifugación para posteriormente pasar a un secador. Si se requiere el peletizado y/o el tamaño del producto es proporcionado después de que el polímero está seco.

Propiedades del Producto: Un amplio rango de poliestirenos pueden ser producidos. M.F., Condición G, pueden ser desde menos de 1.8 a sobre 1.8 grs./10 min. grado impacto.

Puede llegar hasta 2.5 ft lbs./in .



**POLIESTIRENO-ARCO TECHNOLOGY, INC.**  
FIG. No. 4.8



## POLIESTIRENO

Tecnología: GULF OIL CHEMICAL CO.

Aplicación: La versatilidad del proceso permite la producción de grados impacto, grados impacto modificado, - productos grado espuma, así como productos para moldeo y - grado extrusión con igual facilidad.

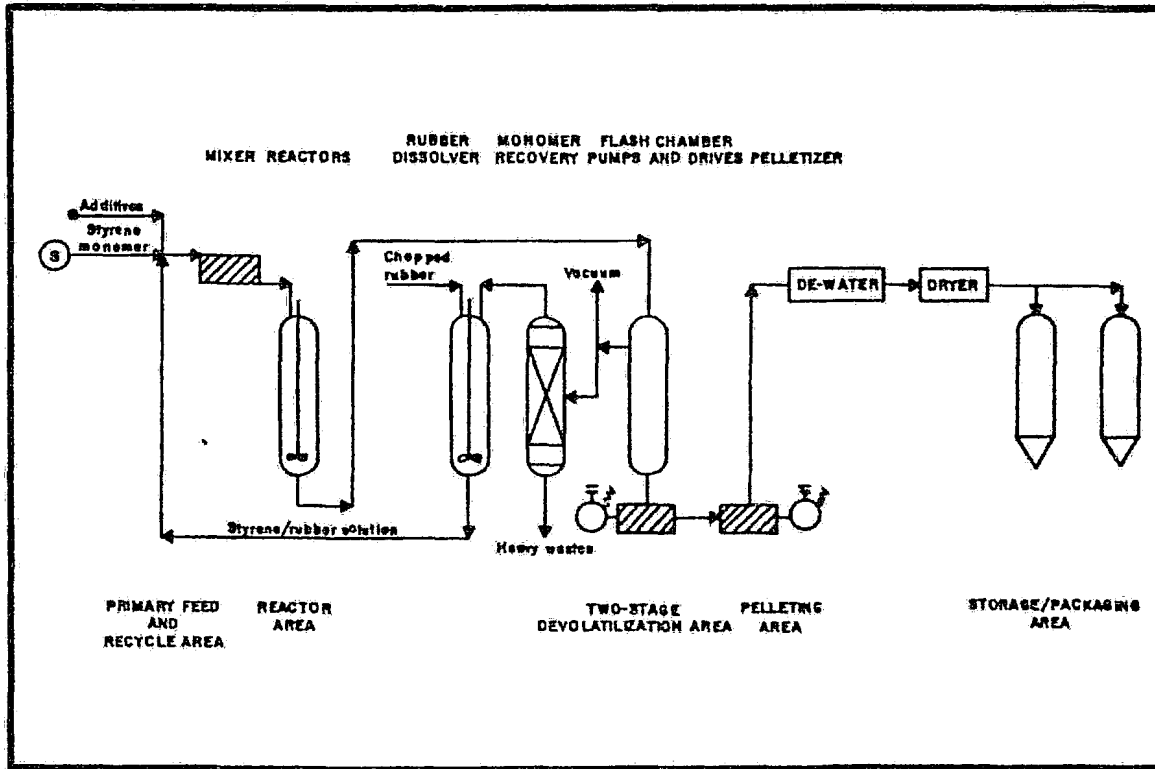
Descripción : Estireno, solución Estireno y el iniciador son medidos continuamente a partir de la alimentación primaria y de la recirculación del área de almacenamiento - a través de precalentadores y mezcladores al primero de una serie de reactores agitados (área de reacción). Como ocurre en la polimerización, el contenido de sólidos se incrementa progresivamente a través de la serie de reactores. El flujo a través del sistema de reactores es continuo y todas las condiciones de operación, incluyendo temperatura, - flujo en la alimentación y tiempo de residencia, son controladas automáticamente.

Los sólidos a alta temperatura provenientes del sistema de reactores, pasan a través de una unidad de desvolatilización flash de dos etapas donde el contenido de monómero es reducido a menos de 0.1%. Las unidades flash son diseñadas específicamente para eliminar los componentes volátiles eficientemente sin calentamiento excesivo ó cortes mecánicos los cuales degradan al producto.

La corriente caliente es bombeada al sistema de peletizado. Los "pellets" son eliminados del agua y secados. Los finos son continuamente purgados y el agua recirculada al sistema de peletizado. Los "pellets" son colectados en uno

de los dos depósitos del producto, y transferidos al área de empaclado.

Características: La uniformidad del producto es excelente debido a la naturaleza continua del proceso, y la contaminación en el producto es minimizada siempre y cuando todo el equipo esté totalmente cubierto. El contenido de hule puede variar de 0-18% para producir un amplio rango productos grado impacto comercialmente disponibles. Se puede proporcionar tecnología integral para coloreado.



1/5

**POLIESTIRENO-GULF OIL CHEMICALS CO.**

FIG. No. 4.9

SISTEMAS AUXILIARES

POR TON. DE POLIESTIRENO GRANULAR

Vapor de proceso	0.40 ton/mt.
Agua de enfriamiento (Recirculación)	100 tons/mt.
Energía Eléctrica	250 Kw-hr/mt.
Agua de Proceso (make up)	0.17 tons/ mt.
Aire comprimido	130 scm/mt.
Gas inerte	10 scm/mt.

## POLIESTIRENO

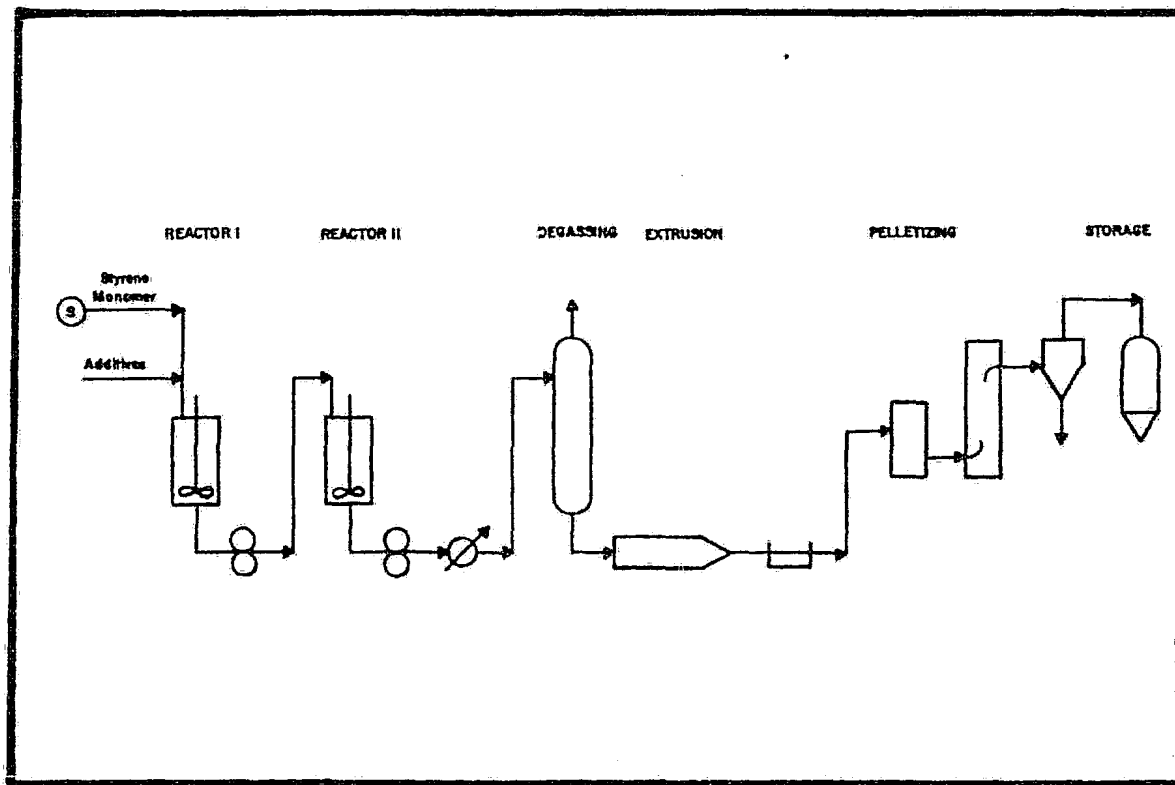
Tecnología: ATO CHIMIE

Aplicación: Un proceso continuo para polimerización radical (térmica) de estireno para producir poliestireno de alto impacto.

Descripción: El estireno es polimerizado continuamente en reactores agitados provistos con un control especial para las reacciones exotérmicas. El polímero resultante es calentado y degasificado.

El polímero fundido puede ser suministrado directamente a líneas de proceso tales como extrusión, peletizado, coloración, mezclado, moldeo y producción de superficies expandidas por gasificación directa.

Los productos obtenidos por los procesos son caracterizados por: baja polidispersión; buena fluidez y capacidad para procesado, grados de alto impacto.



109

# POLIESTIRENO-ATO CHIMIE

FIG. 119. 1.10

SISTEMAS AUXILIARES

POR TON. DE POLIESTIRENO

Energía Eléctrica, Kw-hr	150
Agua de enfriamiento, m <sup>3</sup>	35
Aceite de calentamiento, tons.	0.03

POLIESTIRENO

Tecnología: COSDEN TECHNOLOGY, INC.

Aplicación: Un proceso de polimerización en suspensión para la producción de homopolímeros y hule modificado de copolímero de poliestireno a partir de Estireno, utilizando un catalizador y calor que asegura la velocidad de reacción deseada.

Descripción: El monómero de Estireno ó una solución de hule-polibutadieno en el monómero de Estireno es suspendida en Agua. La reacción de polimerización procede con adición del catalizador y la aplicación de calor, siendo controlada por agentes de transferencia y por mantenimiento de una temperatura constante. La suspensión es mantenida por adición de estabilizadores y la agitación en el reactor.

Después de que la reacción es completada, el producto en Agua es transferido a un tanque de retención. Este tanque sirve para liberar el reactor de futuras cargas y como tanque de alimentación para la centrifuga. Un transportador de tornillo construído dentro de la centrifuga mueve los pequeños perdigones a lo largo de la pared eliminándolos de la fase acuosa. Los perdigones húmedos son descargados a un secador rotatorio donde la humedad final es eliminada.

Los perdigones son transportados a los depósitos de almacenamiento para su homogenización y extrusión.

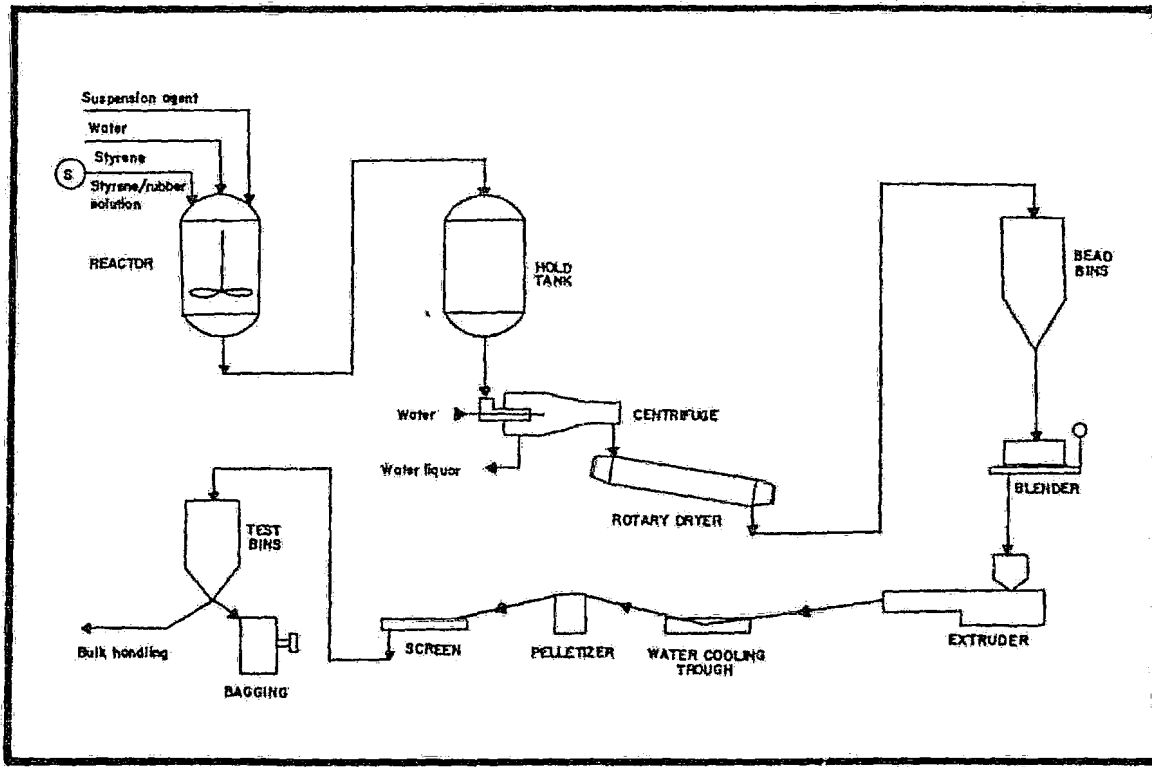
Los lubricantes, estabilizadores, pigmentos y otros aditivos pueden ser adicionados automáticamente a los mezcladores mediante un mecanismo secuencial de alimentación. Al final del ciclo de mezclado la mezcla es cargada automá-



ticamente al extruder. La mezcla es ablandada y masticada - por el extruder así como calentada e incrementada su presión. El producto emerge como pequeños filamentos que son - tratados con Agua y enviados a máquinas peletizadoras multi - cortadoras.

Flexibilidad del proceso: Un número infinito de grados de poliestireno (cristales e impacto) pueden ser producidos por cambios en las condiciones de reacción y por variación en las cantidades y tipos de aditivos. Un número - de grados medio impacto son producidos por combinación de - grados impacto con cristal antes de la extrusión.

El concepto intermitente del proceso permite pequeños lotes de grados especiales que son producidos sin pérdida de productos intermedios ni reducción en la capacidad.



113

**POLIESTIRENO - COSDEN TECHNOLOGY, INC.**

FIG. No. 4,11

POLIESTIRENO

Tecnología: COSDEN TECHNOLOGY, INC.

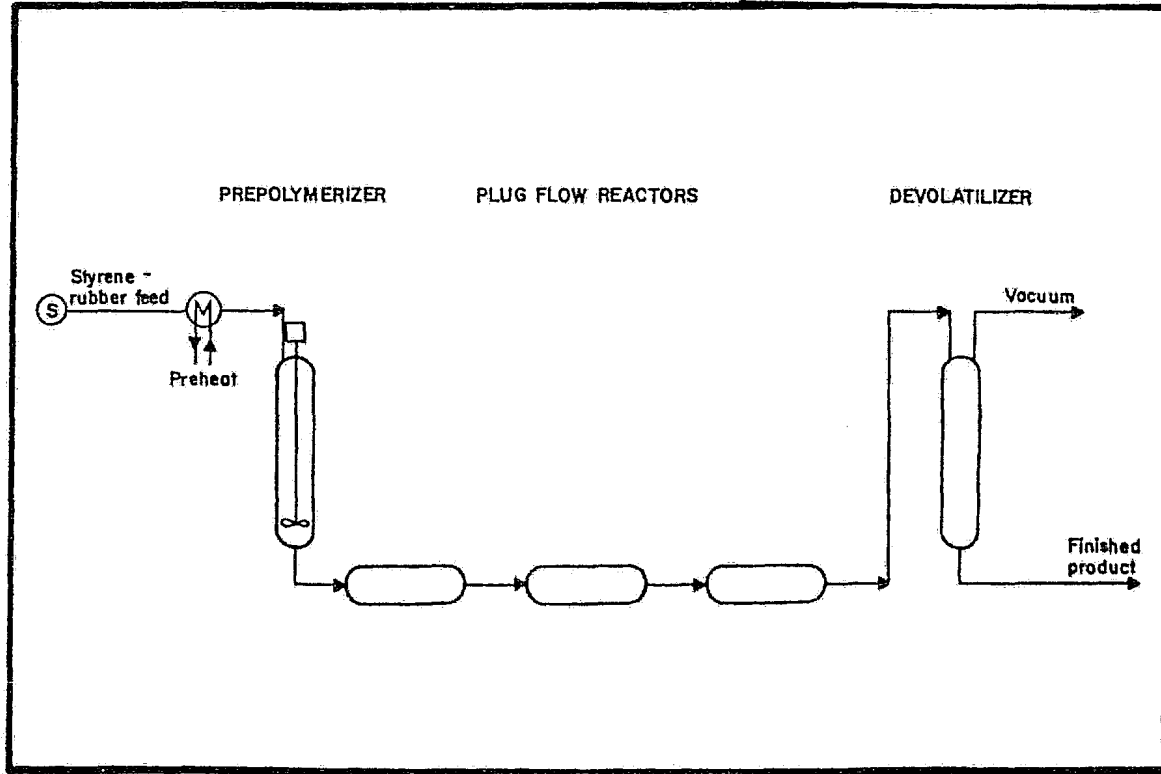
Aplicación: Un proceso de polimerización continua para la producción de poliestireno grado cristal para uso general, alto impacto y medio impacto a partir de Estireno y polibutadieno.

Descripción: El Estireno o Estireno-Polibutadieno es polimerizado continuamente en una serie de reactores en los cuales la reacción es controlada a una temperatura específica y el grado de polimerización para obtener el producto con las propiedades físicas deseadas.

El monómero alimentado y el solvente recirculado -- son primeramente filtrados y precalentados antes de enviarse a la prepolimerización. El producto de reacción del prepolimerizador es bombeado a una serie de reactores horizontales de flujo tipo "Plug" de diseño especial conteniendo el área de transferencia de calor para eliminar el calor de reacción. No se requiere de catalizador. La velocidad de -- reacción es controlada térmicamente.

El polímero líquido del sistema de reacción entra al sistema de desvolatilización al vacío donde los residuos sin reaccionar del monómero de Estireno, solvente y otros -- contaminantes volátiles son eliminados para su recirculación.

El producto, es bombeado al sistema de extrusión y peletizado.



**POLIESTIRENO-CODEN TECHNOLOGY, INC.**

FIG. No. 4.12

SISTEMAS AUXILIARES

POR TON. DE POLIMERO

Energía Eléctrica, Kw-hr	110
Combustible, Kcal.	315000
Vapor	No se requiere

POLIESTIRENO

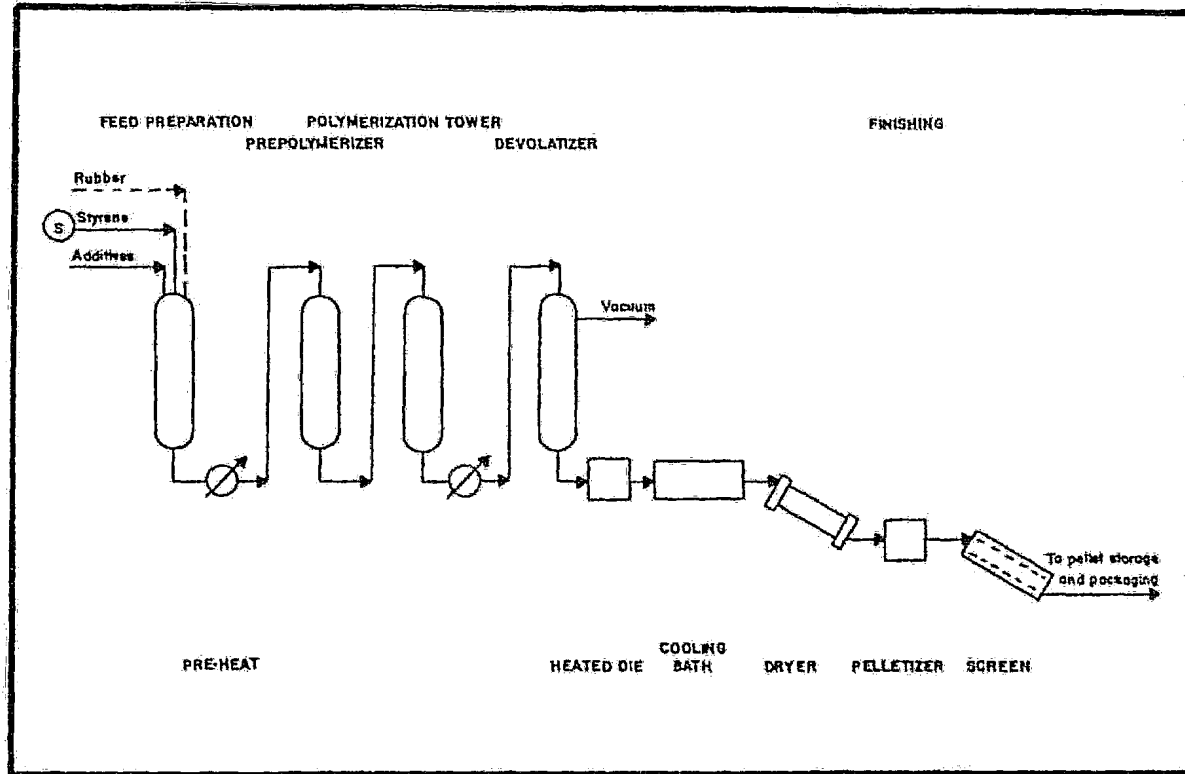
Tecnología: THE BADGER CO., INC (CDF)

Aplicación: El proceso de poliestireno CDF/BADGER - es un proceso de polimerización continua para la producción de varios grados de poliestireno cristal, impacto y alto impacto apropiados para la mayoría de aplicaciones incluyendo inyección, extrusión, termomoldeo y gasificación directa.

Descripción: Para grados impacto, el hule y aditivos son disueltos en Estireno y transferidos al tanque de alimentación, para alimentación continua al prepolimerizador. Para grado cristal, Estireno y aditivos son combinados continuamente y edición del flujo al prepolimerizador. Esta sección de prepolimerización crítica controla perfectamente la velocidad y el grado de reacción para mantener las propiedades del producto final. La masa parcialmente polimerizada es continuamente bombeada a la torre de polimerización donde se logra un alto grado de conversión del monómero.

La masa polimerizada es posteriormente calentada y enviada a un desvolatizador. Las condiciones de operación y diseño del equipo, aseguran un bajo contenido del monómero residual.

La masa fundida sin los componentes volátiles pasa a través de un calentador, las tiras formadas son enfriadas, secadas y pelletizadas y por último cortadas. El producto final es transferido a almacenaje y empaquetado.



**POLIESTIRENO—THE BADGER CO., INC.**

FIG. 11, 4-13

SERVICIOS AUXILIARES

POR TON. NETA DE PLOMBO Y APLICADO PARA TRABAJO DE ALTO EN  
PUNTO Y CRISTAL.

Combustible, Kcal.	100000
Energía Eléctrica KV-Kr	125
Agua de enfriamiento, m <sup>3</sup>	20
Vapor	No se requiere



ACIDO TEREFTALICOEspecificaciones:

## 1) Especificaciones para Acido Tereftálico grado Polímero.

Propiedad	Especificación	Método
Acido no., mg KOH/g	675±2	Titulación acuosa

## 2) Especificaciones para Acido Tereftálico grado Técnico.

Propiedad	Especificación
Acido, No., mg KOH/g	670
Humedad, % peso, max	0.5
Acido Tereftálico, % min	98.5

**ACIDO TEREFTALICO**  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	48,607	54,731	65,952	97,621	144,634
IMPORTACION	-----	2,505	-----	-----	-----
EXPORTACION	3,830	10,589	2,050	41,261	71,702
CONSUMO APARENTE	39,777	46,647	63,902	56,360	72,932
CRECIMIENTO C.A. %	150.6	17.3	37	12	29.9
CAPAC. INSTALADA	50,000	185,000	130,000	130,000	190,000 <sup>15</sup>

NOTAS: (1) Productores PTEROCTIL S.A.  
TEREFTALATOS MEXICANOS S.A.

(2) Existen Proyectos de Ampliación por 55, T/A

PERFIL DE LA DISTRIBUCION EN EL MERCADO

MERCADO	%
Fibras Sintéticas	100

Cuadro 4.8

## CUADRO 4.9

CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>Acido Tereftálico (TPA)</u>								
Consumo en la elaboración de:								
poli(tereftalato de etileno) (1)	93,248	117,544	135,533	148,436	165,058	179,305	197,456	213,399
Proyección de la demanda	93,248	117,544	135,533	148,436	165,058	179,305	197,456	213,399
Capacidad instalada	135,000	190,000	190,000	190,000	190,000	190,000	190,000	190,000
Capacidad adicional	-	-	-	135,000	135,000	135,000	135,000	135,000
Producción	124,331	156,725	180,711	197,915	220,077	239,073	263,275	284,532
Exportación (2)	31,083	39,181	45,178	49,479	55,019	59,768	65,819	71,133

(1) El Politerftalato de etileno se puede obtener del ácido tereftálico o del tereftalato de dimetilo. Aquí se considera que del total del polímero, en 1983 el 49% se elabora del ácido tereftálico, 50% en 1984, 51% en 1985 y 1986, 52% en 1987 y 1988 y 53% en 1989 y 1990.

(2) Se considera que se exportaría el 25% de la producción

ACIDO<sup>12</sup> TEREF TALICO

Materias Primas:

p-XILENO y METANOL

Disponibilidad:

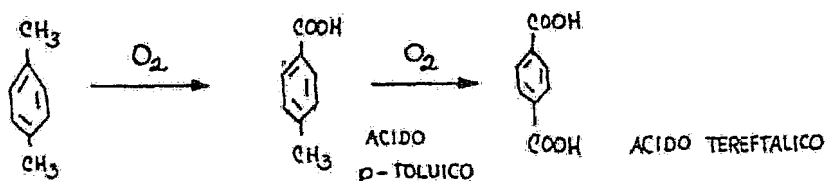
En cuanto a p-Xileno se refiere la Integración se --  
espera completar con la planta de cristalización de p-Xileno  
por parte de PETEX con fecha de arranque programado para Mar-  
zo de 1982, conténdo con un excedente a partir del año de --  
1983. (Ver cuadros Nos. 4.31 y 4.32)

La Integración de Metanol es satisfactoria con el i--  
nicio de la operación de la planta Metanol II de PETEX en 1978  
eliminando así las importaciones que se venían realizando has-  
ta el año de 1978 y sustituyéndolas por exportación del pro-  
ducto a partir del año de 1979 (Ver cuadros Nos. 4.27 y 4.28)

ACIDO TEREFTALICO

## REACCION:

El Acido Tereftálico se produce a partir de p-xileno por las reacciones:



Nótese que tanto en el caso del Acido Tereftálico como en el del Isoftálico, el anhídrido ácido no existe debido a la separación de los grupos carboxílicos.

La oxidación del p-xileno es considerablemente más difícil que la oxidación del o-xileno. La oxidación en fase vapor sobre Vanadio, produce en su mayor parte Dióxido de Carbono y solamente trazas de Acido Tereftálico. El primer paso en la oxidación es la producción del Acido p-toluico; esta oxidación no es muy difícil, pero la oxidación final a Acido tereftálico requiere de condiciones severas de oxidación.

Inicialmente se consideraron los siguientes factores en varios procesos para la producción del Acido Tereftálico. (1) El proceso que inició Du Pont involucra la oxidación del p-xileno con ácido nítrico. La oxidación de Acido nítrico es selectiva en los grupos metílicos, y no ataca a los anillos aromáticos. La reacción se efectúa de 400 a 450°F. y a 400 psig., usando Acido nítrico del 25 al 40 % en autoclaves agitados, provistos de serpentines de enfriamiento.

La relación en peso de Acido nítrico de 100% a p-xileno es de 2.4:1. La concentración del Acido nítrico no es

crítica, pero los máximos rendimientos de Acido tereftálico se obtienen con la relación apropiada de Acido nítrico que se emplee. Los rendimientos son de 35% como mínimo expresados en base de p-xileno.

### ACIDO TEREFALICO

Tecnología: MARUZEN OIL CO., LTD.

Aplicación: Un proceso para la producción de Acido Tereftálico de alta calidad para esterificación directa por un paso selectivo de oxidación de Metanol sin procedimiento de purificación.

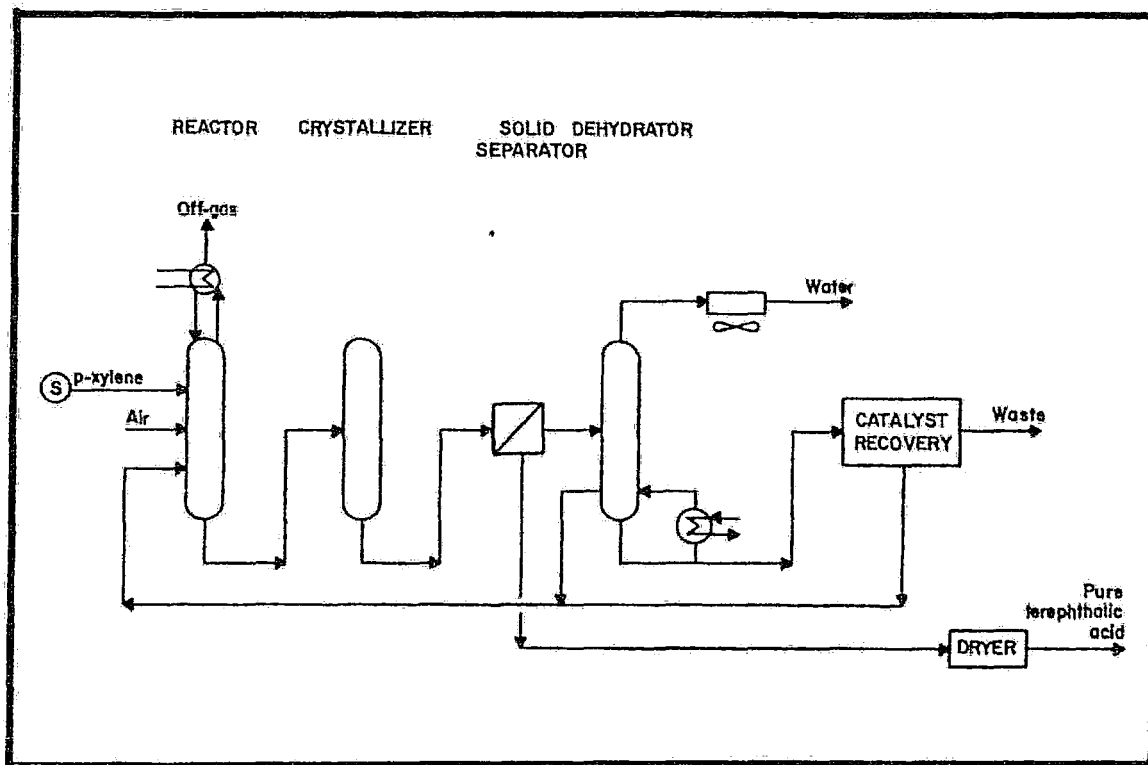
Descripción: El p-Xileno y Acido Acético, catalizador y aire son cargados al reactor donde el p-Xileno es totalmente oxidado bajo condiciones que eviten la formación de impurezas en la fibra.

La mezcla obtenida conteniendo el catalizador, Acido Acético y Acido Tereftálico formado en el reactor es enviada al cristalizador.

El Acido Tereftálico cristalizado es separado de las Aguas Madres conteniendo el catalizador.

La pasta de Acido Tereftálico secada, es sujeta a lavados repetidos y secada para proporcionar el producto grado fibra. El catalizador es recuperado y recirculado al reactor para su uso después de regeneración.

Rendimiento: Para la producción de 1 Kg. de Acido Tereftálico, 0.66 Kg. de p-Xileno es requerido.



**ACIDO TEREFTALICO - MARUZEN OIL CO., LTD**

FIG. No. 4.14

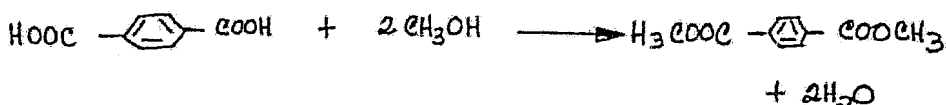


### ACIDO TEREFTALICO

Tecnología: TORAY INDUSTRIES.

Aplicación: Un proceso para la producción de Acido -- Tereftálico puro y Dimetil Tereftalato a partir de p-Xileno.

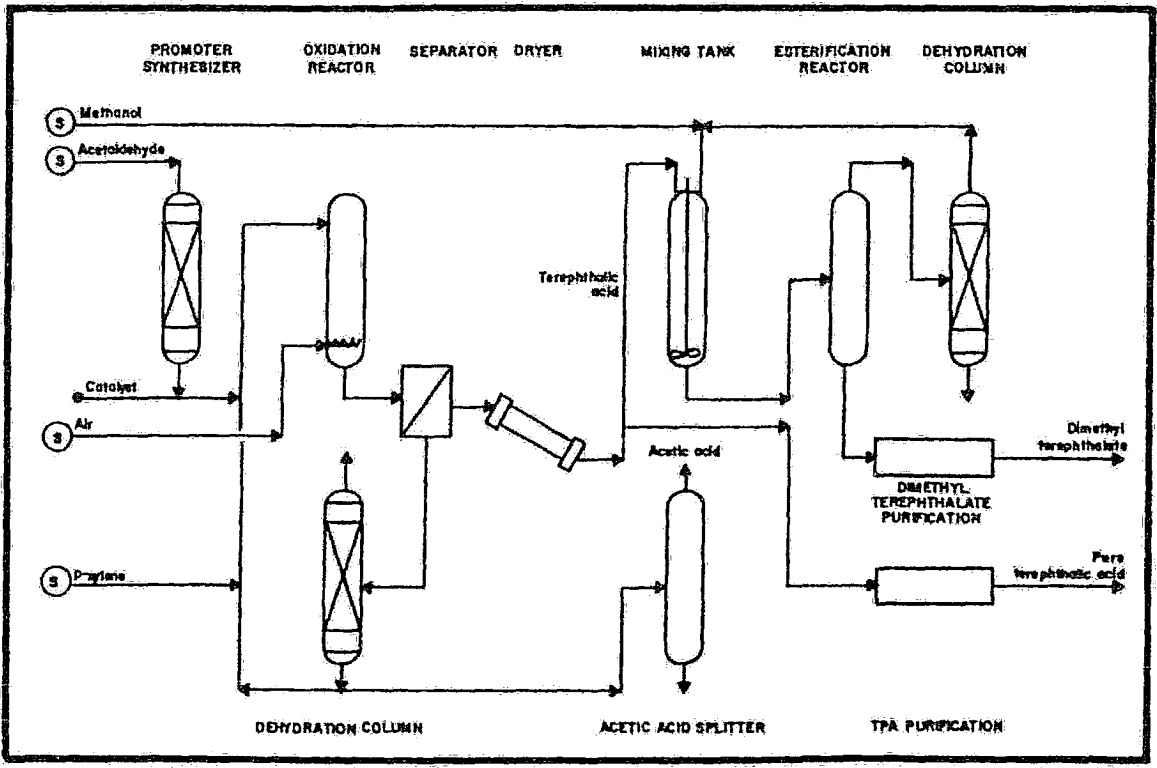
Descripción: El Acido Tereftálico y Dimetil-Tereftalato son obtenidos a partir de p-Xileno aplicando las siguientes reacciones:



El p-Xileno en el Acido Acético solvente es convertido a Acido Tereftálico por oxidación con Aire en fase líquida en presencia de un promotor único de reacción y catalizador. El promotor de la reacción para el ácido, es sintetizado a partir de Acetaldehído y cambiando a Acido Acético durante la oxidación.

El Acido Tereftálico granular obtenido, en el oxidador es lavado con Acido Acético puro, secado y enviado al esterificación. Una parte del producto es purificado a Acido Tereftálico puro para síntesis directa de Terftalato de Polietileno. El Acido Acético como solvente usado en el oxidador es purificado y vendido.

El Acido Tereftálico seco es sometido al esterifi-  
cador con Metanol y convertido a Dimetil Ester. El Ester cru-  
do es eliminado y purificado continuamente para cubrir las es-  
pecificaciones del producto final.



**ACIDO TEREF TALICO-TORAY INDUSTRIES, INC.**

FIG. No. 4.15

Sistema Auxiliar

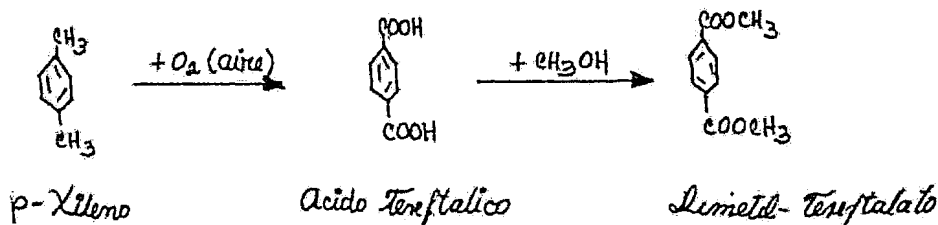
Por Kg. de Distilado: \$1.00 to \$1.50

Vapor, Kg	7.40
Electricidad, Kw	0.20
Combustible, Kg	1.300

ACIDO TEREFTALICO

Tecnología: CHEMISCHE WERKE HOLS A.G.  
 UOP PROCESS DIVISION, UOP INC.

Aplicación: Un proceso para la producción de Acido Tereftálico grado Técnico por oxidación directa de p-Xileno y la preparación de Dimetiltereftalato grado Fibra de acuerdo a:



El Acido Tereftálico grado Técnico obtenido a partir de este proceso puede ser también utilizado para la preparación de Acido Tereftálico grado medio C puro, ambos aplicables directamente para la manufactura de Fibras.

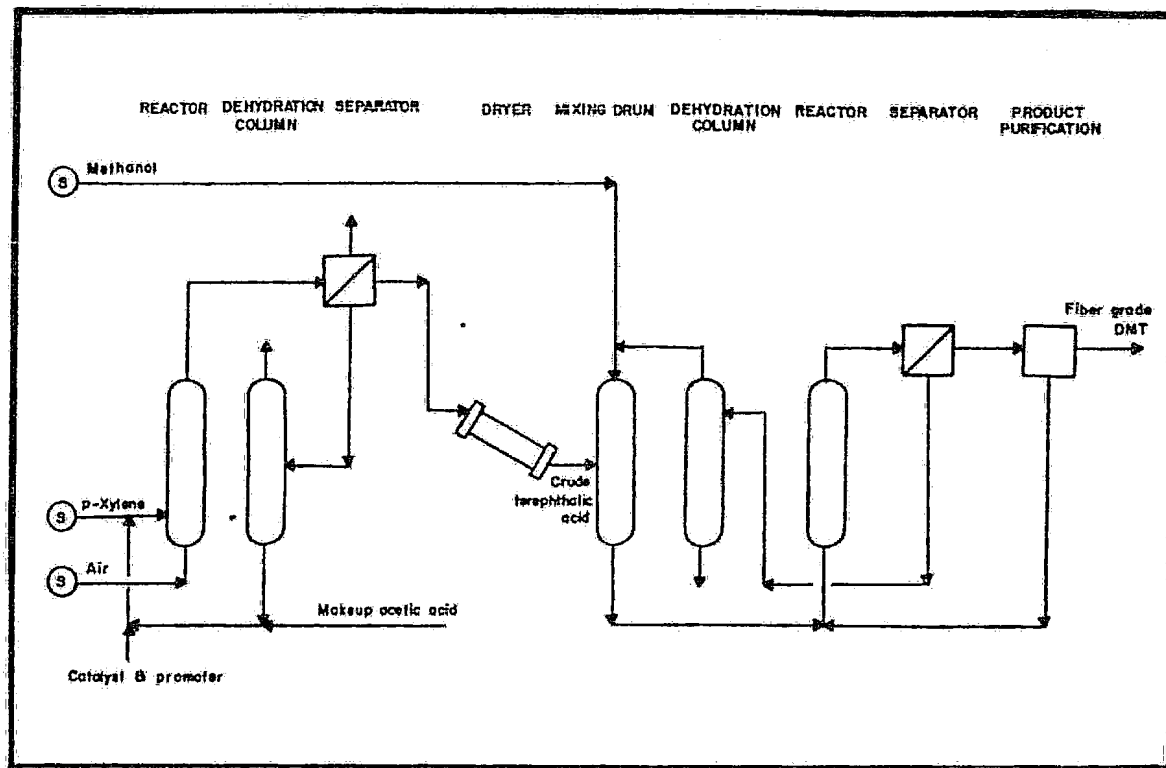
Altos rendimientos y bajos costos de servicios son -- las características principales del Proceso. El Acido Tereftálico obtenido a partir de p-Xileno es superior al 99 % del -- rendimiento teórico. El rendimiento en mol global de Dimetiltereftalato grado Fibra es 96 % basado en p-Xileno.

Descripción: El p-Xileno es oxidado a Acido Tereftálico en un reactor de fase líquida a presión y temperatura moderada en la presencia de Acido Acético y un catalizador. El p-Xileno no convertido es recirculado a oxidación mientras que el Acido Tereftálico grado técnico es separado y secado para -- proceso siguiente futuro.

El Acido Tereftálico grado Técnico es reaccionado con Metanol en la presencia de un catalizador. El Dimetil-Tereftalato resultante es cristalizado y purificado a calidad grado-

### Fibra por Destilación.

Condiciones de Operación: Los procesos con elevados rendimientos son el resultado de temperaturas y presiones muy moderadas requeridas a través de los procesos. El calor de reacción es eficientemente recuperado en la generación de vapor el cual es utilizado dentro de la Planta.



134

ACIDO TEREF TALICO-(UNI-HÜLS)-CHEMISCHE WERKE HÜLS A.G.  
UOP PROCESS DIVISION, UOP INC.

FIG. No. 1.16

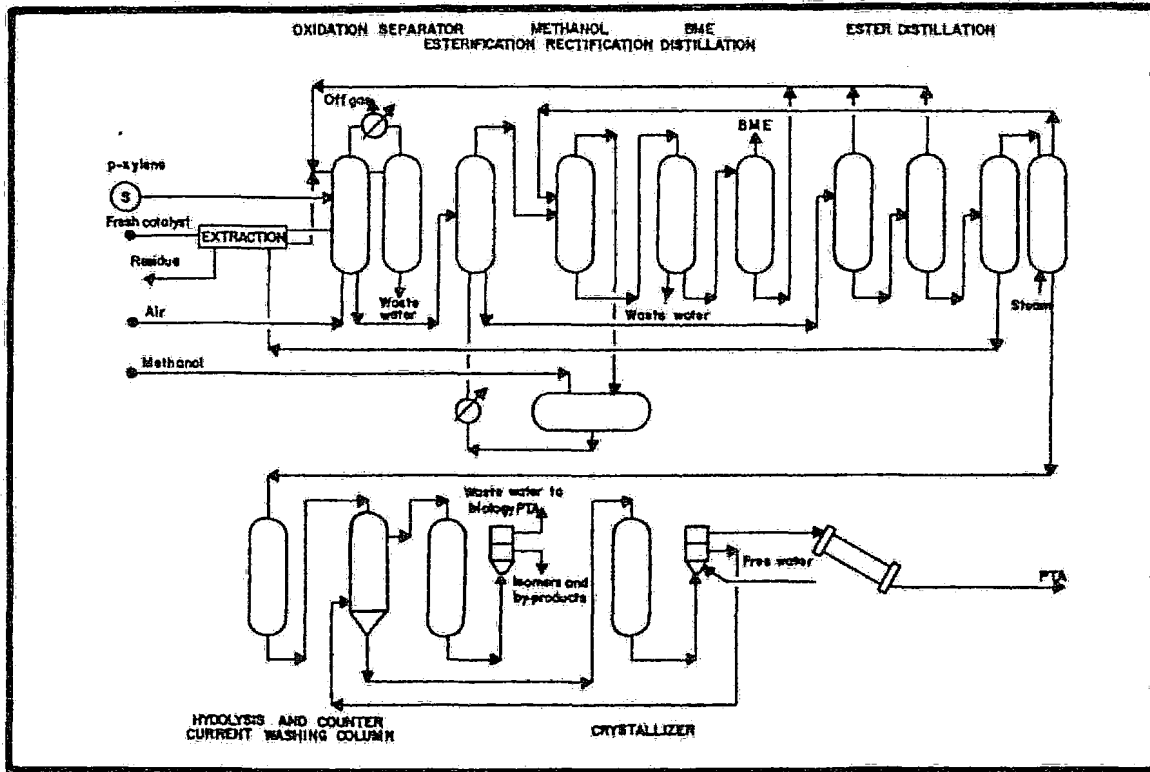
ACIDO TEREFTALICO

Tecnología: DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

Aplicación: Un nuevo proceso desarrollado para la manufactura de Acido Tereftálico grado Fibra a partir de p-Xileno y Metanol.

Descripción: Las primeras secciones del Proceso son las mismas del proceso TNT de DYNAMIT NOBEL, por ejemplo oxidación de una mezcla de p-Xileno y p-metil-Tolueno, esterificación del producto oxidado y separación del Ester crudo por destilación para obtener una fracción de p-metil Tolueno y una fracción rica en el Ester Aldehído Tereftálico, (Los cuales son recirculados en la Oxidación), una fracción residual y DFT crudo. La hidrólisis del DFT crudo es efectuada con Agua a 250-280°C, seguida por la separación del Acido Tereftálico resultante, reemplazamiento y producción del medio acuoso de reacción comprimiendo Metanol y subproductos.





**ACIDO TEREFTALICO-DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT**  
 FIG. No. 4.17

### Sistemas Auxiliares

Por Kg. de Producto.

Valor	0
Reservable	4,2 kWh
Energía Eléctrica	2,52 kWh

Para una Plant. de 150,000 Ton. Net./año se incluye:  
Fotación de compresión, Unidad de absorción de Carbón activado para gas de síntesis, Sistema de recibo de calentamiento y -  
Regeneración del catalizador.

La producción de ácido Sulfúrico puro medio (SPA) es posible con un bajo consumo de Energía y de inversión.

ACETALDEHIDOEspecificaciones:

Pureza, %, min	99
Color	Transparente
Acidez, %, max	0.5 (como Acético)
Sg, a 20°C	0.790
Punto de Ebullición, °C, a 760 mmHg	20.8

	ACETALDEHIDO (TONELADAS)				
	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	44,042	45,301	48,763	47,562	122,247
IMPORTACION	13,906	16,695	10,225	58,159	5,891
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	57,948	61,996	58,988	105,721	128,138
CRECIMIENTO C.A. %	14.3	7.0	4.8	79.2	21.2
CAPAC. INSTALADA	44,000	44,000	44,000	144,000	144,000

NOTAS: (1) Existen proyectos por: 150,000 T/A. Status: Ingeniería

(2) Las cifras de capacidad se refieren a capac. Nominal.

(3) Productor: FEMEX.

Cuadro 4.10

ACETALDEHIDO

CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>CONSUMO</u>								
En la elaboración de:								
acetato de etilo	7,630	8,598	9,768	10,648	11,598	12,646	13,781	15,022
acetato de vinilo	24,851	24,960	24,164	24,577	25,748	26,542	27,840	34,157
ácido acético	84,283	90,764	98,850	105,066	116,563	122,921	129,721	133,147
n-butiraldehído	82,340	94,580	108,744	118,926	131,747	145,969	161,812	179,397
cloral	931	937	946	954	962	971	979	994
pentaeritritol	-	1,330	1,520	1,925	2,069	2,223	2,388	2,562
CONSUMO TOTAL	200,035	221,169	243,992	262,096	288,687	311,342	336,521	365,279
<u>OFERTA</u>								
Producción								
Planta I (44,000 T/A) Fajaritos	44,000	44,000	44,000	44,000	44,000	44,000	44,000	44,000
Planta II (100,000 T/A) Cangrejera	90,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Planta III (150,000 T/A) Morelos	-	-	26,250	105,000	120,000	135,000	150,000	150,000
Planta IV (150,000 T/A) Indefinida	-	-	-	-	44,554	105,000	120,000	135,000
Producción Total	134,000	144,000	170,250	249,000	308,554	384,000	414,000	429,000
Déficit	66,035	77,169	73,742	13,096	-	-	-	-
Excedente	-	-	-	-	19,867	72,658	77,479	63,721

ACETALDEHIDOMaterias Primas:

## ETILENO

## Disponibilidad:

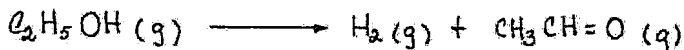
El abastecimiento de este Hidrocarburo fue satisfactorio hasta el año de 1980 considerando el inicio de operación de la Planta de 182,000 T/A por parte de PEMEX en 1978. A partir de 1981 se tuvo que recurrir a la importación.

Se espera un déficit para 1983 y 1984 el cual será cubierto por la Planta Etileno VI actualmente en fase de construcción y que entrará en operación en Julio de 1985, disponiendo de un excedente a partir de este año. (Ver cuadros Nos. 4.10 y 4.26 )

ACETALDEHIDO

## REACCION/SEPARACION

Normalmente se usa deshidrogenación del Etanol de acuerdo con la reacción:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = + 16480$$

$$\Delta F_{298}^{\circ} = + 8340$$

Esta reacción se favorece por baja presión y alta temperatura. La constante de equilibrio para la reacción es aproximadamente la siguiente:

$$\log k_p = 5.96 - \frac{3610}{T}$$

Se ha reportado que ésta reacción es de primer orden de izquierda a derecha con una energía de activación de 19720.

Comercialmente, la deshidrogenación se lleva a efecto pasando los vapores de Etanol a una temperatura de 500 a 575°F y a una presión cercana a la atmosférica sobre un catalizador de Cobre activado con Cromo. Se han obtenido rendimientos de 50% en cada paso. Los gases de salida del reactor se enfrían para condensar el Acetaldehído y el Etanol que no reacciona, el hidrógeno que se obtiene como sub-producto se lava con Agua para eliminar las últimas trazas de materia orgánica. El producto se separa por destilación recirculándose el Etanol. El hidrógeno tiene una pureza aproximada del 99%, y representa un sub-producto valioso.

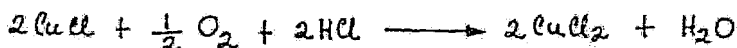
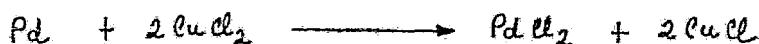
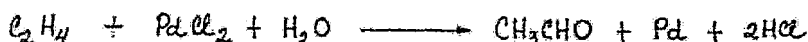
Un proceso alternado en la fabricación de Acetaldehído es la oxidación mediante aire de Etanol según la reacción siguiente:



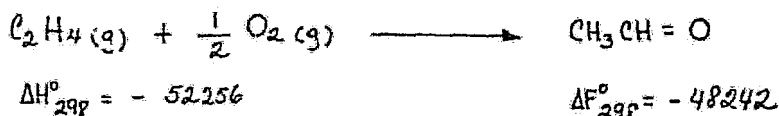
La reacción se efectúa aproximadamente a los 850° F. usando como catalizador una malla de plata. Si bien el equilibrio es muy favorable, ésta condición representa ciertos riesgos, ya que el alto calor de reacción puede originar degradación del acetaldehído por reacciones secundarias. Es posible también usar aire insuficiente y efectuar las reacciones de oxidación y de hidrogenación en forma simultánea de manera que la deshidrogenación endotérmica balancee la reacción exotérmica de oxidación.

El proceso Wacker, desarrollado en Alemania, produce Acetaldehído sin pasar por el Etanol.

Las reacciones son las siguientes:



La suma de éstas tres ecuaciones da la reacción total:



En el primer paso del proceso el Etileno gaseoso a presiones moderadamente altas se pasa por una solución de Cloruro de Paladio que contiene Cloruro cúprico como agente oxi-



dante. El Etileno forma un complejo  $\pi$  con el cloruro de paladio el que se descompone en Acetaldehído y Paladio elemental; la reacción es fuertemente exotérmica, reaccionando más del 99% del Etileno.

El Acetaldehído se destila por reducción de la presión y aprovechando el calor de reacción. Mientras se encuentra presente el Cloruro cúprico, el Paladio precipitado se oxida de nuevo a Cloruro de Paladio.

En el segundo paso del proceso, la solución después de habersele removido el Acetaldehído, se le inyecta aire para oxidar el Cobre a su estado cúprico. Esta reacción es tan completa que el gas de salida del oxidador puede usarse como una atmósfera inerte.

El principal problema del proceso Wacker radicó en el desarrollo de los materiales de construcción adecuados para manejar las soluciones corrosivas de los Cloruros. Este problema se ha resuelto usando equipo de Titanio o equipo recubierto con éste elemento. Hay algunas desventajas en un proceso en dos pasos y es posible combinar todas las reacciones en un sólo paso dando un proceso continuo cuyo desarrollo es también Alemán.

ACETALDEHIDO

Tecnología: ALDEHYD GMBH

Aplicación: Un proceso para la producción de Acetaldehído por oxidación directa de Etileno.

Hay dos variaciones del proceso, uno usando oxígeno y el otro utilizando aire.

La elección depende de las condiciones locales tales como disponibilidad de oxígeno y pureza del etileno.

Descripción: El proceso emplea una solución catalítica de cloruro de cobre conteniendo pequeñas cantidades de Cloruro de Paladio. Las reacciones pueden resumirse como sigue:



En la reacción, el Cloruro de Paladio es reducido a Paladio elemental y HCl y re-oxidado por cloruro cúprico. Durante la recuperación del catalizador, el cloruro cuproso es re-oxidado.

Los pasos de reacción y regeneración pueden ser efectuados juntos o por separado.

Oxidación en una etapa con oxígeno: El etileno y oxígeno son alimentados dentro de un reactor vertical el cual es llenado con solución catalítica.

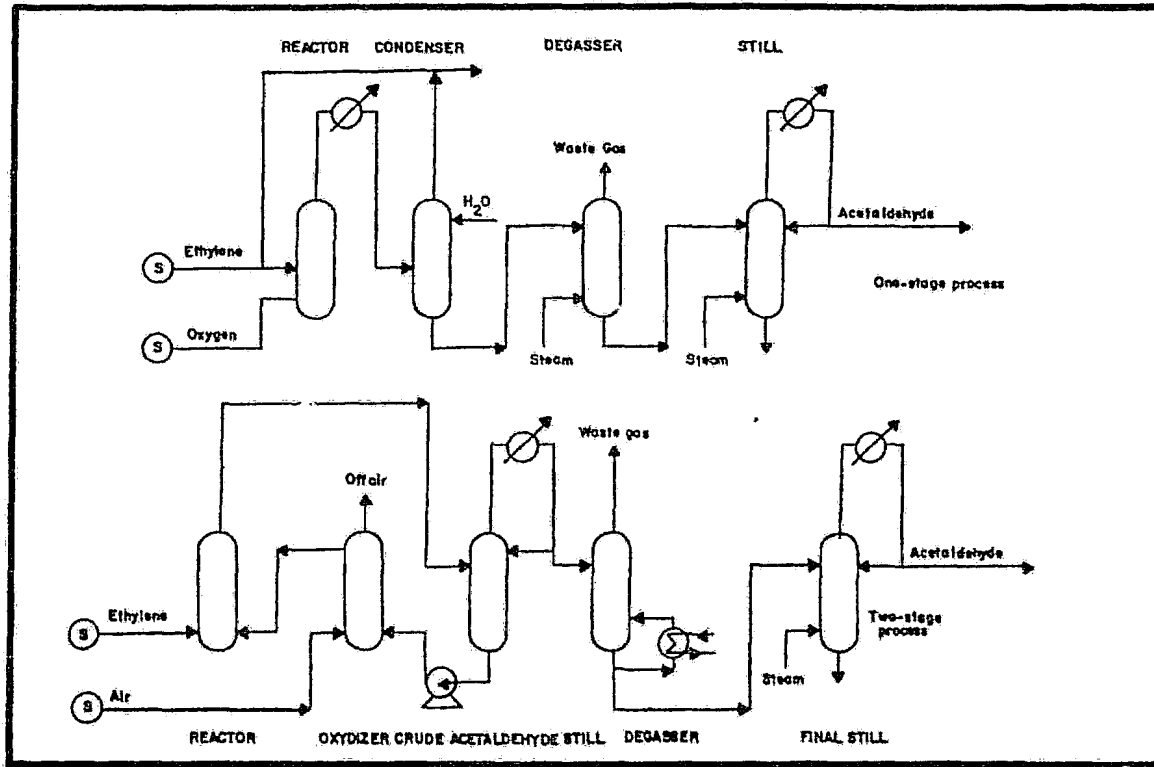
La reacción se lleva a cabo a presiones ligeras y a la temperatura de ebullición de la solución acuosa.

La reacción es exotérmica de 58 Kcal/mol de Acetaldehído producido. Este calor es removido por evaporación -- del Agua y la concentración de la solución catalítica es -- asegurada constantemente por el suministro equivalente al -- Agua evaporada. El Acetaldehído producido es condensado y -- separado con Agua del gas que no reaccionó el cual es recirculado.

El Acetaldehído crudo obtenido es separado de los -- sub-productos y Agua por destilación, en dos etapas.

MATERIAS PRIMAS Y REQUERIMIENTOS (POR 1000 Kg. DE ACETAL  
DEHIDO)

Etileno (MIN. 99.8% vol), Kg	670
Oxígeno (Nm <sup>3</sup> )	275
Catalizador (PdCl <sub>2</sub> ), g	0.9
HCl (100%) como sol. al 30%, Kg	4
Agua de Proceo, m <sup>3</sup>	6
Agua deionizada, m <sup>3</sup>	1.5



118

# ACETALDEHIDO-ALDEHYD GMBH

FIG. No. 4.18

SERVICIOS AUXILIARES

POR TON. DE ACETILLENIO

Agua de enfriamiento (25°C), m <sup>3</sup>	200
Vapor, Kg	1200
Energía Eléctrica, Kw-hr	50

ACETALDEHIDO

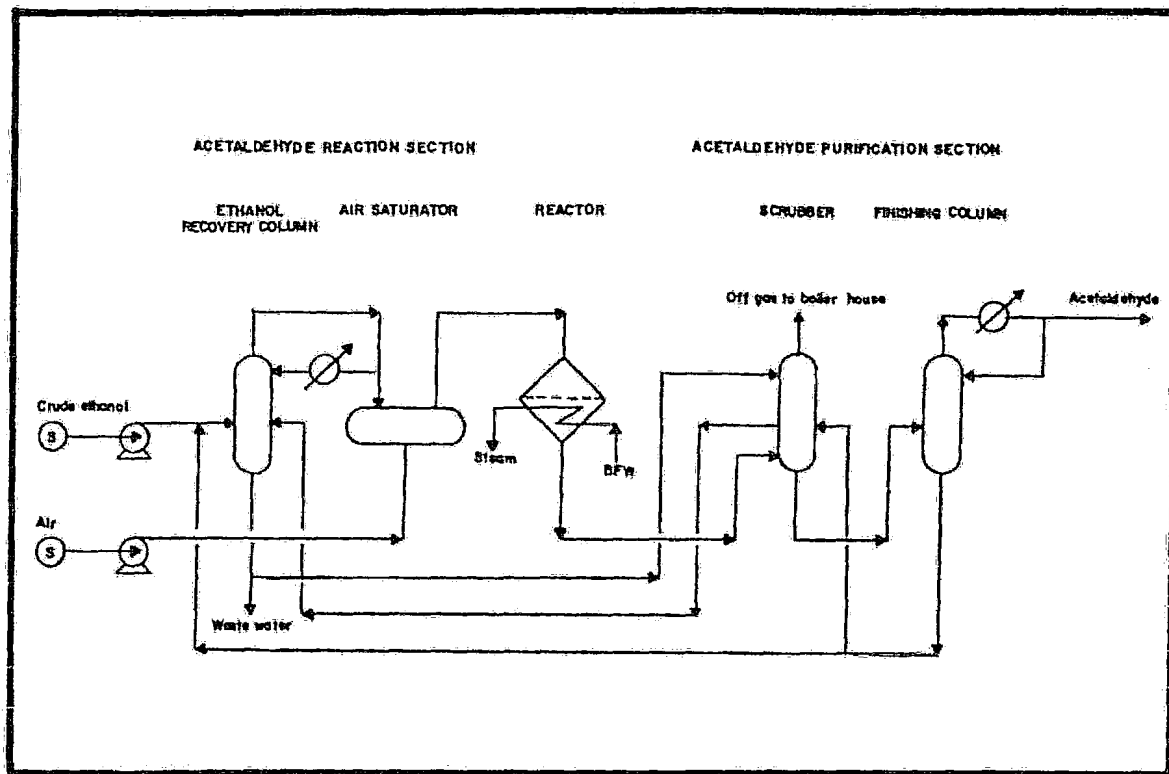
Tecnología: VEBA CHEMIE DG.

Aplicación: Proceso para la producción de acetaldehído puro por deshidrogenación de Etanol.

Los vapores de Etanol son mezclados con aire a una relación definida, la cuál puede efectuarse en un saturador de aire. Debido al quemado de la mayor parte del Hidrógeno producido con aire la reacción sobre el catalizador de Plata es exotérmica, éste calor es recuperado por formación de vapor.

Los gases de reacción son separados con Etanol para disolver el Acetaldehído y con agua para evitar la presencia de materiales solubles en el gas de salida, el cual contiene principalmente Nitrógeno e Hidrógeno que es quemado. En la columna final, el Acetaldehído producido es separado del Etanol no convertido y agua. Una ventaja del proceso es también la generación de vapor en el reactor con la posibilidad de operar la columna final sin la necesidad de consumo externo de vapor, siendo la columna de recuperación de Etanol operada a baja presión y sus vapores son condensados en los rehervidores de la columna final.

Rendimiento (Por ton. de Acetaldehído) % 97



151

**ACETALDEHIDO - VEBA-CHEMIE AG**

FIG. No. 4.19



SERVICIOS AUXILIARES

POR TON. DE ACETALDEHIDO

Vapor a 102 psig., ton.	2.6
Potencia, Kw-hr	35.0
Agua de enfriamiento, m <sup>3</sup>	150.0

El vapor producido no se muestra, pero puede considerarse al equivalente al aire utilizado por los compresores.

ACRILONITRILLO

## Especificaciones:

Características	Mínimo	Máximo
Apariencia	Líquido claro	
Color (Tocela APHA)		10
Rango de Destilación (760 mmHg), °C		
Primer Destilado	74.5	
27%		78.5
Índice de Refracción, $n_D^{25}$	1.3882	1.3892
H <sub>2</sub> O, % en peso	0.25	0.45 <sup>o</sup>
Aldehídos (Ej. acetaldehído), ppm.	0	100
HCN, ppm.		5
Sustancias no volátiles, ppm.		100
Total de Metales solubles, Ej: Fe, ppm.		0.1
Estabilidad, hr.	4	
Vinil metil cetona, ppm.		300
Divinilacetato, ppm.		5
Peroxidos como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ppm.		0.5

ACRILONITRILLO  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	19,330	13,143	23,293	54,256	54,033
EXPORTACION	25,570	33,604	42,955	8,556	19,688
IMPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	44,390	52,747	50,248	62,812	73,721
CRECIMIENTO C.A. %	19.2	17.5	25.6	5.2	17.4
CAPAC. INSTALADA	24,000	24,000	74,000	74,000	74,000

NOTAS: (1) Existen Proyectos por: 50,000 T/A. Status: Construcción.  
50,000 T/A Status: Ingeniería  
50,000 T/A Status: Ingeniería

(2) Las cifras de Capacidad Instalada se refieren a capacidad nominal.

(3) Productor: FERTEX

Cuadro 4.12

CUADRO 4.13

ACRILONITRILLO  
 CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>CONSUMO</u>								
En la elaboración de:								
acrilatos vía acrilonitrilo	8,640	8,640	8,640	8,640	8,640	8,640	8,640	8,640
hule nitrilo	507	684	862	913	963	1,014	1,014	1,191
poliacrilonitrilo	89,013	107,695	121,352	132,622	144,365	156,567	168,923	182,321
resinas ABS y SAN	2,713	3,350	6,066	6,483	6,912	7,749	7,791	8,235
otros (1)	656	735	323	905	996	1,095	1,205	1,325
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>101,529</b>	<b>121,104</b>	<b>137,743</b>	<b>149,563</b>	<b>161,876</b>	<b>174,665</b>	<b>187,573</b>	<b>201,712</b>
<u>OFERTA</u>								
Producción								
Planta I (24,000 T/A) Cosoleacaque	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000
Planta II (50,000 T/A) Tula	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
Planta III (50,000 T/A) Texmelucan	-	18,000	35,000	40,000	45,000	50,000	50,000	50,000
Planta IV (50,000 T/A) Morelos	-	-	-	35,000	40,000	45,000	50,000	50,000
Planta V (50,000 T/A) Altamira	-	-	-	-	35,000	40,000	45,000	50,000
<b>Producción Total</b>	<b>74,000</b>	<b>92,000</b>	<b>109,000</b>	<b>149,000</b>	<b>194,000</b>	<b>209,000</b>	<b>219,000</b>	<b>224,000</b>
<b>Déficit</b>	<b>27,529</b>	<b>29,104</b>	<b>28,743</b>	<b>563</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Excedente</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>32,124</b>	<b>34,335</b>	<b>31,427</b>	<b>22,288</b>

155

(1) Se refiere a otros consumos, como acrilamida. 1985-1990

ACRILONITRILLO  
 CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
acrilatos vía acrilonitrilo	8,640	8,640	8,640	8,640	8,640	8,640	8,640	8,640
hule nitrilo	507	684	862	913	963	1,014	1,014	1,191
poliacrilonitrilo	89,013	107,695	121,352	132,622	144,365	156,567	168,923	182,321
resinas ABS y SAN	2,713	3,350	6,065	6,483	6,912	7,349	7,791	8,235
otros (1)	656	735	323	905	996	1,095	1,205	1,325
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>101,529</b>	<b>121,104</b>	<b>137,743</b>	<b>149,563</b>	<b>161,876</b>	<b>174,665</b>	<b>187,573</b>	<b>201,712</b>
<b>OFERTA</b>								
Producción								
Planta I (24,000 T/A) Cosoleacaque	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000
Planta II (50,000 T/A) Tula	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
Planta III (50,000 T/A) Texmelucan	-	18,000	35,000	40,000	45,000	50,000	50,000	50,000
Planta IV (50,000 T/A) Morelos	-	-	-	35,000	40,000	45,000	50,000	50,000
Planta V (50,000 T/A) Altamira	-	-	-	-	35,000	40,000	45,000	50,000
<b>Producción Total</b>	<b>74,000</b>	<b>92,000</b>	<b>109,000</b>	<b>149,000</b>	<b>194,000</b>	<b>209,000</b>	<b>219,000</b>	<b>224,000</b>
<b>Déficit</b>	<b>27,529</b>	<b>29,104</b>	<b>28,743</b>	<b>563</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Excedente</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>32,124</b>	<b>34,335</b>	<b>31,427</b>	<b>22,288</b>

155

(1) Se refiere a otros consumos, como acrilamida. 1985-1990

ACRILENITRILICMaterias Primas:

PROPILENO

AMONIACO

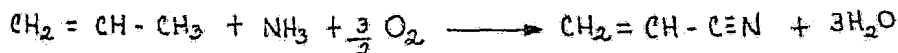
## Disponibilidad:

El abastecimiento de Propileno es efectuado por la Refinería Factoría según registra la Memoria. Se cuenta con un excedente para el período 83-85 con la Planta petrolífera operando el 1985 de su capacidad en sus etapas de producción en 1978 y 1980. (Ver cuadros Nos. 4.41, 4.42, 4.43)

ACRILONITRILLO

## REACCION/SEPARACION

El proceso basado en Propileno involucra la reacción directa en fase vapor de Propileno, Amoníaco y Oxígeno de acuerdo con la ecuación:



La reacción se lleva a efecto a temperaturas de 750 a 925°F y a presiones de 5 a 30 psig, empleando como catalizador de cama móvil el Molibdato de Bismuto. Como soporte del catalizador se usa sílice. La alimentación contiene 10% de Propileno, 70% de aire, 10% de Amoníaco y 10% del agua - por volumen. Se requiere un tiempo de contacto con el catalizador del orden de varios segundos. La conversión de Acrilo nitrilo es de 60-65% basado en Propileno y hay una conversión de 2 a 10% a Acetonitrilo (  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$  )

Además se producen cantidades importantes de Acrole ina y HCN, que pueden recuperarse como subproductos.

Los productos de reacción se recuperan en una torre de absorción con agua a presión atmosférica y a temperaturas menores de 75°F para evitar la reacción de Acrilonitrilo con Amoníaco acuoso. El Acrilonitrilo y Acetonitrilo se separan por destilación azeotrópica; si se desea, la destilación de los productos finales pueda hacerse al vacío para reducir la degradación térmica de los productos pesados. Se le agrega una pequeña cantidad de ácido oxálico a la columna final para estabilizar las impurezas.

Se ha reportado que la conversión de Amoníaco y Propileno a Acrilonitrilo se lleva a cabo por los átomos de Oxígeno del catalizador a través de una reacción discreta -- simple cuya secuencia no va hasta Acroleína como un producto intermedio. Se conocen catalizadores que producen Acrilonitrilo a partir del Propileno en presencia de Amoníaco, pero no producen Acroleína en ausencia de él. También el Acetonitrilo es innecesario mecanísticamente puesto que se conocen catalizadores que producen altos rendimientos de Acrilonitrilo sin Acetonitrilo. Trabajos en la Unión Soviética reportan una energía de activación de 21000 para ésta reacción.

La reacción sobre el catalizador de Molibdato de Bismuto es de primer orden con respecto al Propileno e independiente del Oxígeno. El efecto del agua no es diluyente, y con probabilidad ayuda a la adsorción y desorción en la superficie del catalizador. Sin duda, la reacción es muy interesante y es obvio que los mecanismos de reacción a la fecha no han sido explicados por completo.



ACRILONITRILLO

Tecnología: THE BADGER CO. (Proceso SOHIO).

Aplicación: Un proceso para la manufactura de Acrilónitrilo a partir de Propileno, Amoníaco anhidro grado fertilizante y aire. HCN con pureza de 99% y Acetonitrilo pueden ser recuperados como sub-productos si se desea.

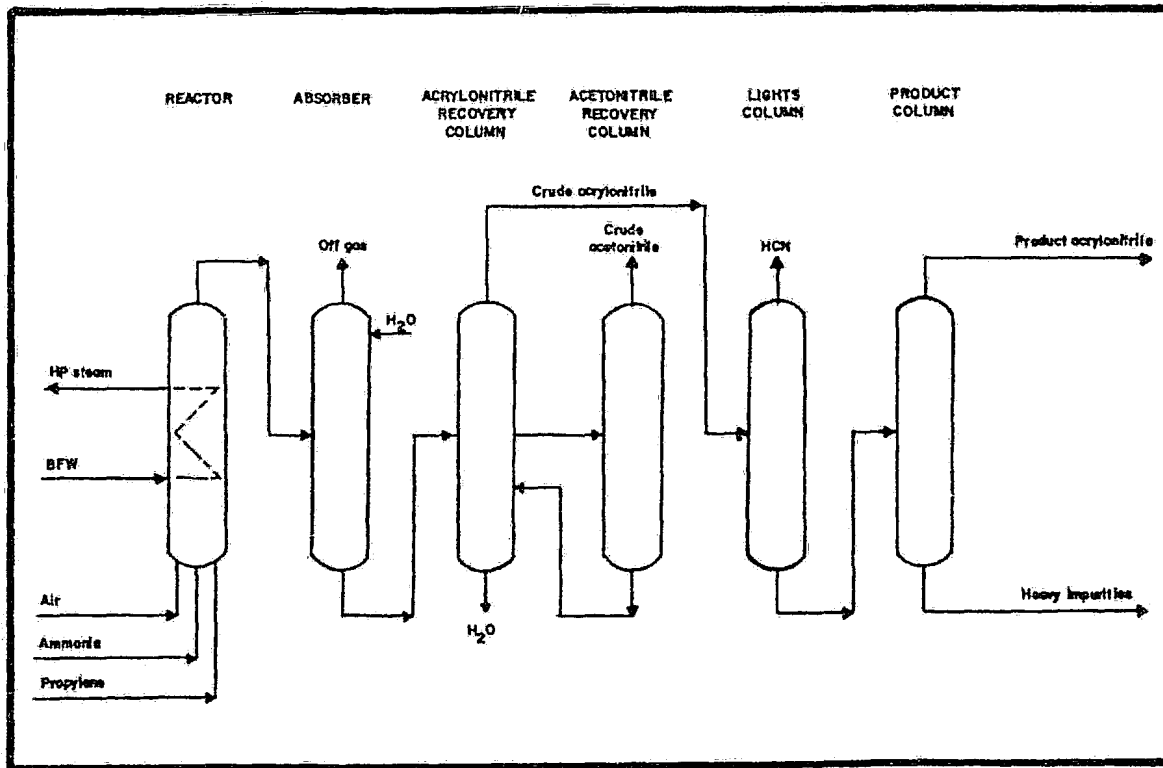
Descripción: Las alimentaciones descritas son introducidas dentro de un reactor catalítico de lecho fluidizado operando a 5-30 psig y 750-950°F. El efluente del reactor es separado en un absorbedor, a contracorriente, y los materiales orgánicos son recuperados del absorbedor de agua por destilación. Acido cianhídrico, Agua, Ligeros e impurezas de altos puntos de ebullición son eliminados del Acronitrilo crudo por fraccionación para producir la especificación requerida de acrilonitrilo.

Una característica del proceso es la alta conversión obtenida a través del reactor de lecho fluidizado. La molestia de separación y recirculación de materias primas que no reaccionaron no es necesaria.

Catalizador: El catalizador en el lecho fluidizado comúnmente empleado representa el tercero que ha salido y ha sido mejorado desde que el proceso fue inicialmente comercializado. Produce relativamente más acrilonitrilo y menos acetonitrilo como subproducto.

Condiciones de operación: El reactor opera a las condiciones mencionadas con anterioridad. La mayor parte de la fraccionación es a presión atmosférica.

Rendimientos: Rendimientos de 0.85 Lbs. de acrilonitrilo por libra de propileno alimentado son logrados. Sobre 0.10 lbs. de HCN de sub-producto puede ser recuperado por -  
Lb. de acrilonitrilo.



161

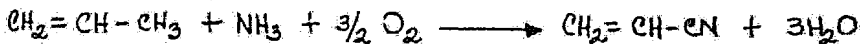
**ACRYLONITRILE - THE BADGER CO., INC.**

FIG. No. 4,20

ACRILONITRILLO

Tecnología: MONTEDISON S.P.A./VOF PROCESS DIVISION, VOP INC

Aplicación: Un proceso para la manufactura de Acrilo nitrilo de alta pureza por amoxidación del propileno de acuerdo a la siguiente reacción:



El HCN de alta pureza es recuperado como sub-producto. Acetonitrilo de alta pureza puede también ser recuperado si se desea.

Típicamente la pureza del propileno es sobre 90%, pero también puede ser del 60%.

Descripción: La alimentación combinada es cargada — dentro de un reactor de lecho fluidizado, donde la reacción — toma lugar en presencia de un catalizador muy activo. El e — fluyente del reactor es pasado a través de un absorbedor don — de Acrilonitrilo, HCN y Acetonitrilo son absorbidos y el gas de salida es recuperado como vapor combustible.

El proceso de purificación procede a través de la — separación de los compuestos carbonil, la recuperación de — HCN de alta pureza y la eliminación de Acetonitrilo.

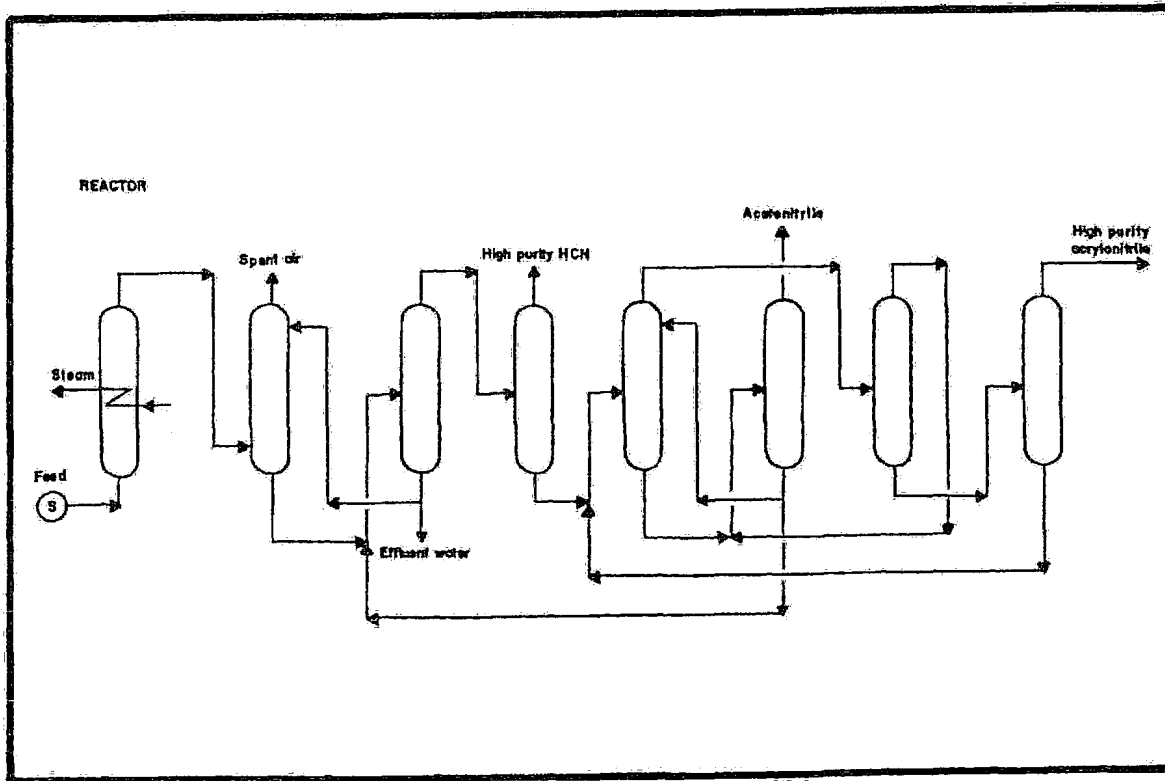
El Acrilonitrilo es finalmente secado, purificado y — recuperado como producto de alta pureza.

Condiciones de operación: Presiones moderadas son — utilizadas. Vapor de alta presión es generado en la sección — de reacción y es usado para accionar el compresor de aire y — satisfacer los requerimientos de calor en el reboiler, en las secciones de separación y purificación. Los requerimientos —

de calor para la fraccionación son minimizados por el empleo de un sistema eficiente de recuperación de calor.

Rendimientos: En promedio, la producción de una unidad de recuperación de Acrilonitrilo de alta pureza, requiere el consumo de menos de 1.18 unidades de propileno y 0.48 unidades de Amoníaco. El Amoníaco no convertido, puede ser recuperado de tal manera, que el consumo neto del mismo se reduce a 0.45 unidades.

La producción específica de HCN de alta pureza y Acetonitrilo es 0.06 y 0.03 unidades respectivamente.



164

**ACRILONITRILIO - MONTEDISON S.P.A / UOP PROCESS DIVISION, UOP INC.**

FIG. No. 4.21

AMONIACOEspecificaciones: (Amoníaco Líquido)

Grados A, B y C

Grados A y B: Amoníaco Líquido concentrado

Grado C: Amoníaco Líquido crudo concentrado.

Especificación	Grado A	Grado B
Amoníaco, mínimo, %	29.4	25
Grav., D <sub>4</sub> (15.8°C) min	26	
Color <sup>a</sup>	Transparente	.06 max
H <sub>2</sub> S	Ninguno	Ninguno
Orgánicos, b	50	100
Naftaleno, max, %		.03

a. Color equivalente a 0.06 de Dicromato de Potasio en - un litro de Acido Sulfúrico diluido.

b. Mililitros de N/100 Permanganato de Potasio requerido para producir color azul persistente en 100 ml. de Amoníaco líquido.

AMONIACOEspecificaciones: (Amoníaco Anhidro)

1) Grado Comercial o Fertilizante	
Contenido de Amoníaco, % en peso	99.5 min
Agua, % en peso	0.5 max, 0.2 min
Aceite, ppm	5.0 max
2) Grado Refrigeración.	
Contenido de Amoníaco, % en peso	99.98 min
Agua, % en peso	0.015 max
Aceite, ppm	3.0 max
Gas no condensable, ml/g	0.2 max
3) Grado Metalúrgico:	
Contenido de Amoníaco, % en peso	99.9 min
Agua, ppm	33.0 max
Gas no condensable, ml/g	10.0 max
Aceite, ppm	2.0 max
Punto de Rocío	- 79°F (-51.6°C)



CUADRO 4.14  
AMONIACO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(MILES DE TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
ácido nítrico	85	156	183	310	338	402	424	426
acrilonitrilo	43	54	64	87	113	122	128	131
amoníaco aplicación directa (1)	338	349	361	372	384	395	407	418
caprolactama	18	37	39	41	43	46	48	50
fertilizantes complejos	38	44	48	82	93	114	117	113
fosfato de amonio	67	128	125	228	236	294	313	319
nitrate de amonio solución	71	130	154	268	293	351	369	371
sulfato de amonio	473	543	623	640	658	675	755	773
urea	821	1,103	1,395	1,585	1,951	2,242	2,330	2,417
otros productos (2)	13	14	15	16	17	18	19	20
Ajuste (3)	171	222	261	315	358	405	427	438
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>2,138</b>	<b>2,780</b>	<b>3,268</b>	<b>3,944</b>	<b>4,483</b>	<b>5,064</b>	<b>5,337</b>	<b>5,476</b>
<b>OFERTA</b>								
Producción								
ajena a Pemex (4)	20	20	20	20	20	20	20	20
Salamanca I (91,000 T/A)	91	91	91	91	91	91	91	91
Salamanca II (300,000 T/A)	300	300	300	300	300	300	300	300
Camargo I (132,000 T/A)	155	155	155	155	155	155	155	155
Cosoleacaque I (60,000 T/A)	60	60	60	60	60	60	60	60
Cosoleacaque II (300,000 T/A)	330	330	330	330	330	330	330	330
Cosoleacaque III (300,000 T/A)	300	300	300	300	300	300	300	300
Cosoleacaque IV (445,000 T/A)	445	445	445	445	445	445	445	445
Cosoleacaque V (445,000 T/A)	445	445	445	445	445	445	445	445
Cosoleacaque VI (445,000 T/A)	356	401	445	445	445	445	445	445
Cosoleacaque VII (445,000 T/A)	356	401	445	445	445	445	445	445
Salina cruz (445,000 T/A)	-	233	356	401	445	445	445	445
Camargo II (445,000 T/A)	-	155	311	356	401	445	445	445
Salamanca III (445,000 T/A)	-	-	-	155	311	356	401	445
Lázaro Cárdenas (445,000 T/A)	-	-	-	155	311	356	401	445
Indefinida I. (445,000 T/A)	-	-	-	-	78	311	356	401
Indefinida II:	-	-	-	-	78	311	356	401
<b>PRODUCCION TOTAL</b>	<b>2,858</b>	<b>3,336</b>	<b>3,703</b>	<b>4,103</b>	<b>4,660</b>	<b>5,260</b>	<b>5,440</b>	<b>5,618</b>
Excedente	720	556	435	159	177	197	103	142

AMONIACO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(MILES DE TONELADAS)  
1983-1990

---

- (1) Las cifras de 1981 a 1990 corresponden a la proyección de la demanda del Plan de Desarrollo de la Industria Mexicana de los Fertilizantes (Revisión 1981) de Fertimex, S.A.
- (2) Se refiere a productos de poco consumo tales como; hexametilentetramina, etanolaminas, cloruro de amonio, nitrato de amonio explosivo y el uso como refrigerante.
- (3) Se refiere a mermas, pérdidas y ajuste por factores. Representa el 8% del consumo total.
- (4) Se refiere a la producción de Fertimex.

CUADRO 4.15  
ANHIDRIDO CARBONICO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>CONSUMO</u>								
En la elaboración de:								
Urea	1,110,340	1,412,950	1,822,590	1,965,040	2,242,240	2,622,620	2,698,850	2,755,030
Uso cautivo de Memex (1)	29,000	32,000	35,000	53,000	59,000	62,000	65,000	65,000
Otros usos (2)	98,832	106,048	113,784	122,096	131,008	140,568	150,832	161,840
CONSUMO TOTAL	1,238,172	1,550,998	1,971,374	2,140,136	2,432,248	2,825,188	2,914,682	2,981,920
<u>OFERTA</u>								
Producción								
Plantas de amoniaco (3)	3,415,310	3,986,520	4,425,085	4,903,085	5,568,700	6,285,700	6,500,800	6,713,510
Venteados a la atmósfera (4)	2,177,138	2,435,522	2,453,711	2,762,949	3,136,452	3,460,112	3,586,118	3,731,590

(1) Se refiere al uso refrigerante en las plantas de para-xileno; se considera que se insumen 0.125 toneladas de anhídrido carbónico por tonelada de para-xileno producido.

(2) Se estimó una tasa de crecimiento del 7.3% anual

(3) El anhídrido carbónico se obtiene como subproducto en la elaboración de amoniaco. Se considera que se obtienen 1.195 toneladas de anhídrido carbónico por tonelada de amoniaco

(4) El anhídrido carbónico que no se consume, se ventea a la atmósfera.

CUADRO 4.17.  
CONSUMO DE HIDROCARBUROS COMO MATERIA PRIMA  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>GAS NATURAL SECO (M<sup>3</sup>)</b>								
En la elaboración de:								
amoníaco	2,000,600	2,335,200	2,592,100	2,872,100	3,262,000	3,682,000	3,808,000	3,932,600
metanol	132,300	132,300	132,300	556,763	829,631	1,163,137	1,284,413	1,345,050
<b>TOTAL GAS NATURAL SECO</b>	<b>2,132,900</b>	<b>2,467,500</b>	<b>2,724,400</b>	<b>3,428,863</b>	<b>4,091,631</b>	<b>4,845,137</b>	<b>5,092,413</b>	<b>5,277,650</b>
<b>ETANO</b>								
En la elaboración de:								
etileno (M <sup>3</sup> )	933,000	990,000	1,246,500	1,845,000	2,335,200	2,893,800	3,053,400	3,156,000
<b>TOTAL ETANO (Bls/d.c.)</b>	<b>56,184</b>	<b>59,454</b>	<b>75,063</b>	<b>111,104</b>	<b>140,623</b>	<b>173,785</b>	<b>183,873</b>	<b>190,051</b>
<b>GAS LICUADO</b>								
<b>PROPILENO (DE REFINERIAS)</b>								
<b>TOTAL PROPILENO (Ton.)</b>	<b>192,354</b>	<b>276,883</b>	<b>268,188</b>	<b>339,821</b>	<b>410,609</b>	<b>438,394</b>	<b>509,823</b>	<b>581,778</b>
<b>TOTAL PROPILENO (Bls/d.c.)</b>	<b>6,437</b>	<b>9,241</b>	<b>8,975</b>	<b>11,373</b>	<b>13,742</b>	<b>14,632</b>	<b>17,062</b>	<b>19,470</b>
<b>PROPANO</b>								
En la elaboración de:								
propileno (Ton)	-	-	170,887	390,600	537,075	746,325	781,200	816,075
<b>TOTAL PROPANO (Bls/d.c.)</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>5,785</b>	<b>13,224</b>	<b>18,183</b>	<b>25,198</b>	<b>26,448</b>	<b>27,629</b>
<b>BUTANO-BUTILENOS</b>								
En la elaboración de:								
butadieno (Ton)	72,114	72,114	72,114	192,304	329,664	364,004	368,344	415,514
<b>TOTAL BUTANO-BUTILENOS (Bls/d.c.)</b>	<b>2,050</b>	<b>2,044</b>	<b>2,050</b>	<b>5,467</b>	<b>9,371</b>	<b>10,319</b>	<b>11,324</b>	<b>11,812</b>
<b>ISOBUTILENO</b>								
En la elaboración de:								
éster metilterbutílico (ton)	-	-	-	13,230	28,350	32,130	35,910	37,800
<b>TOTAL ISOBUTILENO (Bls/d.c.)</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>379</b>	<b>813</b>	<b>918</b>	<b>1,029</b>	<b>1,084</b>
<b>TOTAL GAS LICUADO (Bls/d.c.)</b>	<b>8,487</b>	<b>11,285</b>	<b>16,810</b>	<b>30,443</b>	<b>42,109</b>	<b>51,067</b>	<b>55,863</b>	<b>59,995</b>
<b>GASOLINA</b>								
En la elaboración de:								
aromáticos (m <sup>3</sup> liq.) (1)	1,293,687	1,464,180	1,521,678	2,250,387	2,368,760	2,491,073	2,606,065	2,613,212
<b>TOTAL GASOLINA (Bls/d.c.)</b>	<b>22,250</b>	<b>25,113</b>	<b>26,171</b>	<b>38,703</b>	<b>40,740</b>	<b>42,726</b>	<b>44,820</b>	<b>44,943</b>
<b>MATERIA PRIMA PARA NEGRO DE HUMO (Bls/d.c.)</b>	<b>5,525</b>	<b>6,144</b>	<b>6,926</b>	<b>7,550</b>	<b>8,229</b>	<b>8,946</b>	<b>9,777</b>	<b>10,657</b>

CONSUMO DE HIDROCARBUROS COMO MATERIA PRIMA  
1942-1990

---

(1) Corresponde a la suma de la producción de : benceno, tolueno, xileno, Arsenias, heptano  
hexano y arsenáticas pesadas obtenidas en los complejos arsenáticos.

AMONIACO Y ANHIDRIDO CARBONICOMaterias Primas:

GAS NATURAL

Disponibilidad:

El abastecimiento de cat. Hidrocarburo ha sido satisfactorio ya que se dispone de cantidades suficientes.

(Ver cuadro No.4-15A)

AMONIACO Y ANHIDRIDO CARBONICO

## REACCION/SEPARACION.

Constante de equilibrio.

Considérese la reacción:



Puesto que la reacción es exotérmica, el rendimiento del Amoníaco se aumentará estableciendo el equilibrio a la menor temperatura posible.

También, puesto que hay una disminución en volumen, la presión favorecerá la conversión. Para gases ideales, el mayor rendimiento debería obtenerse para una mezcla estequiométrica de los reactantes; sin embargo, debido a la conducta no ideal de los gases, hay evidencia que indica que a alta presión, el máximo rendimiento tiene lugar a una relación — aproximada de 3:1.

Comercialmente la síntesis de Amoníaco se lleva a — cabo a presiones hasta de 1000 atmósferas. En éstas condiciones, los gases no se comportan como ideales, especialmente — el gas Amoníaco. Aunque se dispone de datos P-V-T para los — componentes puros, no se han determinado estos mismos para — mezcla de hidrógeno, nitrógeno y Amoníaco. Por lo que las — fugacidades de una mezcla en equilibrio no pueden determinarse y esto complica cualquier tratamiento teórico del equilibrio del Amoníaco.

Sin embargo, se dispone de considerables datos experimentales, sobre la cantidad de Amoníaco presente en el — equilibrio a varias presiones y temperaturas. A partir de — éstos datos experimentales es posible calcular los valores —

de la constante de equilibrio.

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad (2)$$

suponiendo que los tres componentes esten presentes como un gas ideal a la temperatura y presiones dadas.

Estos datos se resumen en la tabla Núm. 4.1. Los valores de  $K_p$  obtenidos en ésta forma, posiblemente puedan llamarse una constante de equilibrio de "Ingeniería" puesto que permiten el cálculo del rendimiento de Amoniaco bajo cualquier condiciones dadas, aún cuando las presiones parciales en la Ec. (2) probablemente no sean las verdaderas presiones que existen en la mezcla en equilibrio debido a la desviación de la Ley de los Gases Ideales.

Es importante e interesante notar los efectos de la presión en la constante de equilibrio. Si los gases fueran ideales,  $K_p$  sería constante a una temperatura dada. De la tabla No. 4.1 puede observarse que  $K_p$  es esencialmente constante hasta 50 atm. Sin embargo, los valores a 100 atm. son un poco mayores, y hay un marcado aumento en los valores de  $K_p$  a 300 atm y más. Esto se muestra gráficamente en la Fig. No. 4.22, donde el logaritmo de  $K_p$  se grafica como función de la recíproca de la Temperatura absoluta. Todos los valores de  $K_p$  medidos a 50 atm., ó menos, están situados en la misma línea recta correspondiendo presumiblemente a la conducta de gas ideal. Sin embargo, a mayores presiones se nota un continuo aumento en el valor de  $K_p$  a una temperatura dada, mostrando que la conversión es mayor bajo estas condiciones, que la que puede predecirse suponiendo gases perfectos



(Todos los datos experimentales multiplicados por 1 000)

°C	Presión en atmósferas												
	1	10	50	#0	100	300	600	1000	1400	2000	2600	3000	3600
325		40.1											
350		26.6	27.3	27.8									
375		18.1	18.4	18.6	20.3								
400		12.9	12.9	13.0	13.7	18.9	22.4	61.4	138.4	297.7	786.4	1254	1028
425		0.17	0.19	0.22	0.27	(at 260)	(at 650)						
460		6.59	6.70	6.90	7.25	8.84	12.9	25.0	69.62	133.7			1076
475		5.16	5.15	5.13	5.22	6.74	8.95	14.9					
500		3.81	3.29	3.88	4.02	4.98	6.51						
551			2.11										
607			1.34										
620			1.25										
631			1.13										
700	0.66												
704			0.652										
710			0.611										
727			0.580										
750	0.468												
800	0.333												
812			0.336										
850	0.279												
914			0.198										
930	0.200												
952			0.167										
1000	0.148												

Tabla No. 4.1 Constante de Equilibrio  $K_p$  para la síntesis del Amoniaco.

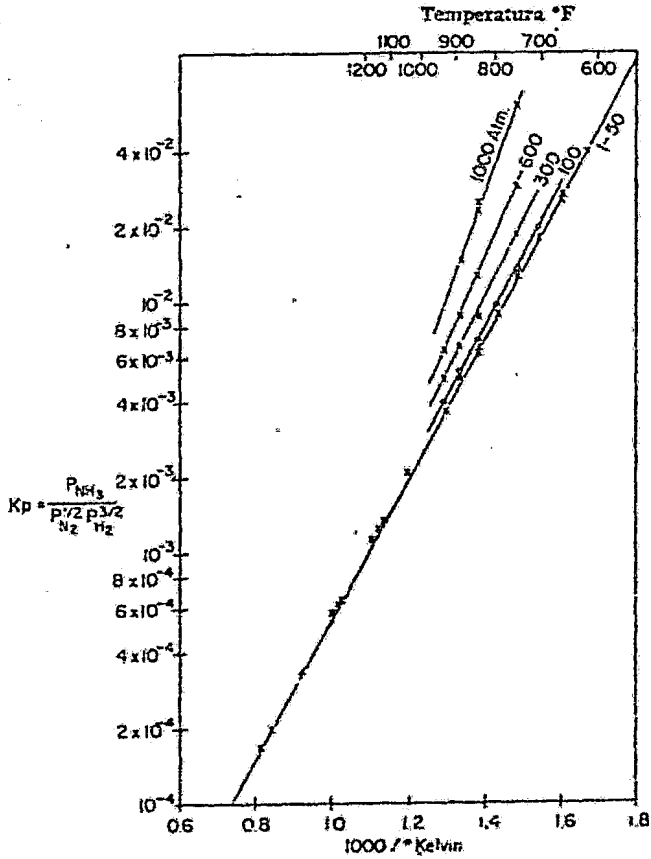


Fig. No. 4.22 Constante de equilibrio en la síntesis del Amoniaco.

La desviación de  $K_p$  de la Ley de los Gases Ideales fué discutida por Gillespie y Beattie, quienes demostraron que se conocen otros casos similares. Es decir cuando el vapor se condensa a partir de una mezcla gaseosa, en la fase gaseosa queda más vapor que el que podría esperarse a partir de la Ley de los Gases perfectos. Ejemplos de éstas conductas es la separación de Amoníaco del gas de síntesis, la eliminación del Monóxido de Carbono del gas de Agua, etc.

Dodge y Winchester también, tratan éste problema de la variación de  $K_p$  con relación a la presión e intentan corregir la Ley de los gases ideales mediante 5 métodos diferentes.

Es de interés notar que la pendiente de la curva para los datos de equilibrio a baja presión de la figura No.- 4.22 corresponde a un  $\Delta H^\circ = -12700$  calorías/mol. Este valor es el mismo que el encontrado con datos térmicos para temperaturas aproximadas de  $450^\circ\text{C}$ .

No es común que la curva sea lineal sobre un rango de temperaturas tan amplio, especialmente donde  $\Delta H^\circ$  cambia de  $-11040$  a  $298^\circ\text{K}$  a  $-13750$  a  $1300^\circ\text{K}$ .

Si se tiene una mezcla de gases en equilibrio, la fugacidad de cualquier componente, en la mezcla puede expresarse por la ecuación:

donde  $f^*$  es la fugacidad del componente puro a la temperatura y presión de la mezcla,  $X$  es su fracción en la mezcla y  $\gamma$  es el coeficiente de actividad. Para la síntesis de Amoníaco, la constante de equilibrio puede entonces escribirse:

$$K_f = \frac{\gamma_{NH_3} x_{NH_3} f_{NH_3}^*}{\gamma_{N_2}^{1/2} x_{N_2}^{1/2} f_{N_2}^{*1/2} \gamma_{H_2}^{3/2} x_{H_2}^{3/2} f_{H_2}^{*3/2}}$$

ó lo que es lo mismo

$$K_f = K_x K_y \frac{f_{NH_3}^*}{f_{N_2}^{*1/2} f_{H_2}^{*3/2}}$$

en donde,

$$K_y = \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{N_2}^{1/2} \gamma_{H_2}^{3/2}} \quad (6)$$

Lewis y Randell encontraron que muchas mezclas gaseosas se comportan como soluciones gaseosas ideales, es decir, los coeficientes de fugacidad son la unidad para todos los componentes de la mezcla.

Si esta suposición se hace para la síntesis de Amoníaco, la constante de equilibrio puede evaluarse cuando valores conocidos de las fugacidades del hidrógeno, nitrógeno y amoníaco, han sido calculadas en los Alamos, Scientific Laboratory, empleando la Ecuación de BEATTIE-BRID-GERMAN para presiones hasta 500 atm. Los datos están graficados en la Fig. No. 4.23

Si estos datos se usan para recalcular la constante de equilibrio en la síntesis del Amoníaco utilizando la Ec. (5) y suponiendo que  $K_f$  es la unidad, la curva resultante del logaritmo de  $K_f$  como función del recíproco de la temperatura se da en la Fig. No. 4.24. Nótese que todos los datos hasta 650 atm. de presión estén en la misma línea rec

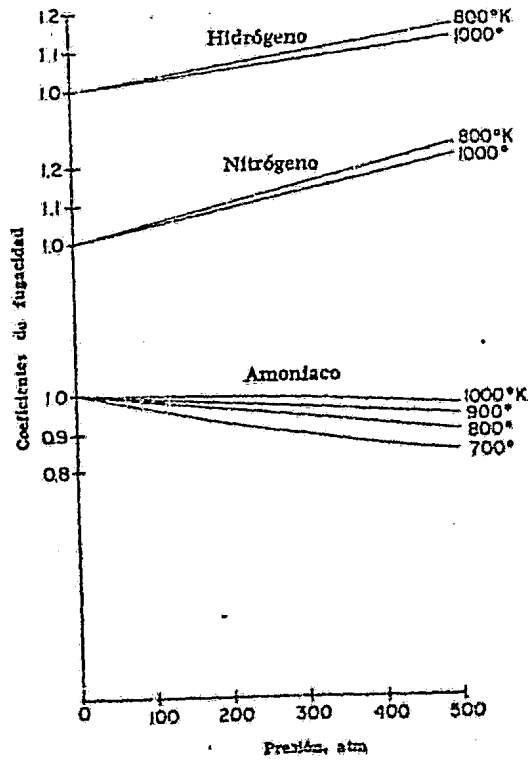


Fig. No. 4.23

Coefficientes de fugacidad para el Hidrógeno, Nitrógeno y Amoníaco.

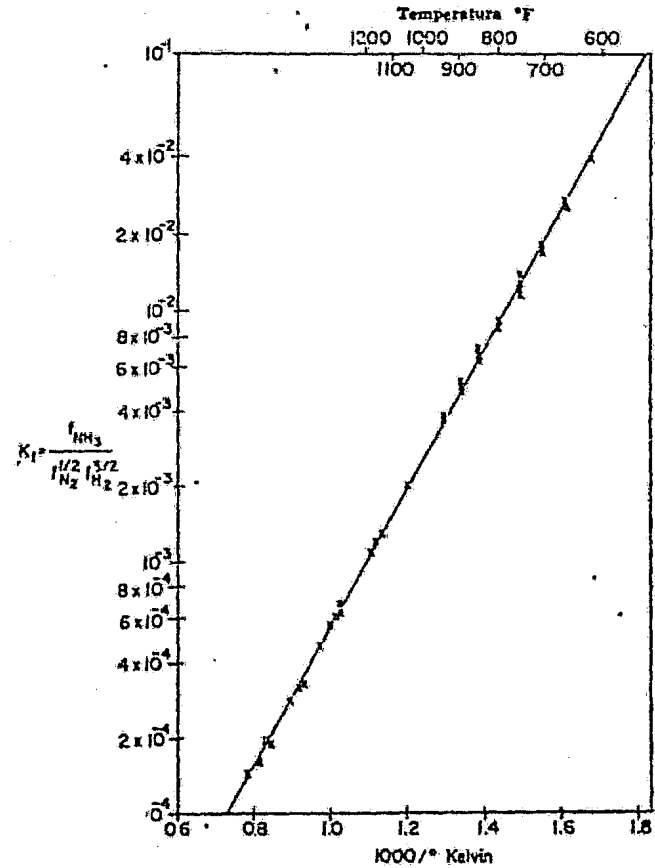


Fig. No. 4.24 Constante de equilibrio en la síntesis del Amoníaco.

ta, lo que indica, ya sea que la mezcla gaseosa es ideal, o - que la relación de los coeficientes de actividad señalados - por la ecuación (6) son próximos a la unidad.

#### Catálisis del Amoníaco.

Aún cuando un porcentaje razonable de Amoníaco este presente en el equilibrio, el éxito comercial de la reacción de síntesis depende del uso de un catalizador apropiado para acelerar la reacción. El mecanismo de la síntesis del Amoníaco ha sido ampliamente estudiado debido a su importancia industrial ya que no hay reacciones colaterales importantes -- que compliquen el análisis teórico. Al seleccionar un catalizador deben tomarse en cuenta los siguientes hechos:

- (1) Todos los intentos de combinar Nitrógeno e Hidrógeno directamente en una reacción homogénea en fase gaseosa, han sido infructuosos.
- (2) Ha sido imposible producir Amoníaco mediante una reacción homogénea en fase gaseosa entre Hidrógeno atómico y Nitrógeno molecular.
- (3) Los catalizadores para la hidrogenación tales como el Platino no son efectivos en la síntesis de Amoníaco.
- (4) El Amoníaco puede producirse en una reacción homogénea en fase gaseosa entre el Nitrógeno atómico y el Hidrógeno molecular.

Estos hechos muestran claramente que la razón por la cual el Amoníaco no puede producirse en una reacción homogénea en fase gaseosa, es la inactividad química de la molécula

la de Nitrógeno. El calor de disociación del Nitrógeno es aproximadamente de 171000 cal/mol en comparación con valores de 118000 cal/mol, para el oxígeno y 104000 cal/mol para el Hidrógeno. A cualquier temperatura razonable, la energía térmica de movimiento de las moléculas no es suficientemente grande para sobreponerse a la energía de ligamiento de la molécula de Nitrógeno, siendo por lo tanto las velocidades de la reacción despreciables. Si se hace un intento para acelerar la velocidad aumentando la temperatura, entonces el equilibrio se hace tan desfavorable que casi no se encuentra presente Amoníaco, aún si se logra una velocidad razonable de reacción.

De lo anterior es obvio, que la síntesis del Amoníaco puede lograrse únicamente por el uso de un catalizador — que disminuya la energía requerida para activar a la molécula de Nitrógeno. Esto puede lograrse si el catalizador tiene suficiente afinidad por la molécula de Nitrógeno para que forme un complejo activo en la superficie del catalizador con el mínimo gasto de energía. Sin embargo, debe haber un balance delicado de actividad química del catalizador hacia el Nitrógeno, puesto que si la afinidad es muy fuerte, el Nitrógeno no podrá desprenderse del catalizador. Por ejemplo, los metales activos tales como el Litio, Calcio y Magnesio, reaccionan fácilmente con el Nitrógeno para formar nitruros iónicos; sin embargo éstos metales son completamente ineficaces para la catálisis del Amoníaco. En general, los metales apropiados para la catálisis del Amoníaco son aquellos elementos incapaces de formar nitruros a las temperaturas y presiones-

de la reacción de síntesis .

Los primeros trabajos de Haber mostraron que pueden usarse metales tales como el Hierro y el Níquel para la catálisis del Amoníaco, aún cuando los metales puros no son muy efectivos y a menudo, pierden su acción catalítica después de corto tiempo. Se reconoció que era esencial un catalizador mejorado para el éxito comercial de la síntesis de Amoníaco, por lo que se inició un trabajo activo por Mittasch en Alemania y después en el Fixed Nitrogen Research Laboratory en los Estados Unidos para determinar otros posibles catalizadores.— Estos trabajos demostraron, que con excepción del Cerio que es un catalizador relativamente pobre, todos los metales con actividad catalítica pueden encontrarse en los metales de transición situados en el 6o., 7o. y 8avo. grupos de la tabla periódica. Los datos se muestran en la tabla No. 4.2 .

Puede observarse que los metales puros no son buenos catalizadores en las condiciones estandar de la prueba.

El Uranio, Osmio y Hierro muestran la mayor actividad pero aún así, el rendimiento es únicamente alrededor de la mitad del teórico. Todos los catalizadores metálicos son también susceptibles al envenenamiento, lo cual debe considerarse en la purificación del gas de síntesis. De particular importancia es el envenenamiento por compuestos de Azufre y Oxígeno, los cuales pueden estar presentes en el gas de síntesis. Nótese que algunos de los metales se convierten en mezclas de nitruros metal-metal por el gas de síntesis, aunque el Nitrógeno está probablemente presente en forma de un complejo falso y no unido al metal en forma química.



Metal	Rendimiento de NH <sub>3</sub> bajo las condiciones de la prueba, %	Cambio de actividad con el tiempo	Efectos de envenenamiento		Composición en las condiciones de prueba
			Reversible	Irreversible	
Hierro	2.0	Disminución rápida hasta 10% de actividad inicial	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	S, Se, Te, As, P, CO	Metal
Cobalto	0.2	Declinación lenta de actividad	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	S, Se, Te, As, P, CO	Metal
Níquel	0.0-1	Rápida inactivación total	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	S, Se, Te, As, P, CO	Metal
Molibdano	1.5	Retiene la actividad inicial por largos periodos	Menos susceptible que el hierro, cobalto y níquel		Mezcla de metal a metal de nitruros
Tungsteno	0.4	Retiene la actividad inicial por largos periodos	Menos susceptible que el hierro, cobalto y níquel		Mezcla de metal a metal de nitruros
Manganeso	0.8	Disminución rápida debido a la alta susceptibilidad a los venenos		H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , S, Se, Te, As, P, CO	Mezcla de metal a metal de nitruros
Uranio	1.0-2.5	Disminución lenta		H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , S, Se, Te, As, P, CO	Mezcla de metal a metal de nitruros
Cerio	0.2-1.0	Disminución lenta		H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , S, Se, Te, As	Mezcla de metal a metal de nitruros
Osmio	2.0	Permanece casi constante	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , CO	As, P	Metal
Rutenio	Probabl. 1.0		H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , CO	As, P	Metal

Tabla No. 4.2 Eficiencia de los metales puros como catalizadores de amoniaco.

Con el fin de aumentar el poder catalítico de los catalizadores metálicos, se han investigado varias sustancias promotoras. Estos datos están concentrados en la tabla No. 4.3. De particular importancia es el efecto de los diversos óxidos incluyendo los óxidos alcalinos, tales como el  $\text{CaO}$ , y los anfotéricos como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De esta manera, el rendimiento estándar del Amoníaco se duplica mediante el uso de un catalizador de Hierro como un promotor único, y el rendimiento es casi el teórico con un catalizador de Hierro con promotor Cobalto.

Comercialmente, los catalizadores de Hierro con promotores son los más económicos y más apropiados para uso industrial. El catalizador normalmente se obtiene por fusión de un óxido de Hierro tal como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) conteniendo 0.6 a 2.0% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 0.3 a 1.5% de  $\text{K}_2\text{O}$ , seguido por reducción del óxido con gas de síntesis. La reducción generalmente se lleva a efecto mediante calentamiento muy lento del catalizador; debe tenerse cuidado durante el proceso de reducción de manera que el vapor de Agua desprendido no envenene el catalizador según se va formando. El catalizador reducido es pirofórico. Los catalizadores comerciales se suministran comercialmente como mezcla de perdigones cuyo diámetro varía de 6 a 10 mm. Se han empleado catalizadores de hierro activados 3 ó 4 veces con un afán de aumentar la actividad.

#### Cinética de la Síntesis de Amoníaco

De las discusiones previas de la síntesis del Amoníaco, es indistintivo que el paso que controla la velocidad de reacción es la quimisorción del Nitrógeno en la superfi-

Metales	Oxidos promotores y sus combinaciones	Metales promotores	Efecto en la actividad de metales no promovidos
Hierro	$Al_2O_3$ , $CaO$ , $Cr_2O_3$ , óxidos de tierras raras, $Al_2O_3 + K_2O$ , $Cr_2O_3 + MnO$	Mo, W	2% → 4% → 5% Vida útil prolongada considerablemente
Cebalito	$Al_2O_3$	Mo, W	0.2% → 1.5% Menor efecto con los promotores que con el Fe
Níquel		Mo, W	0.1% → 0.3%
Molibdeno	Ningún efecto promotor por óxidos	Ni, Pd, Co, Pt, Fe	1.5% → 4%
Tungsteno	Ningún efecto promotor por óxidos	Ni, Pd, Co, Pt, Fe	0.4% → 1.2%
Oxido	$Li_2O$ , $Na_2O$ , $K_2O$ , $ThO_2$	Mo	2% → 4%
Manganeso	$Al_2O_3$ , $CaO$ , $V_2O_5$	Os	0.2% → 2.5%
Uranio	$K_2O$ , $ZrO$		1.0% → 2.5%
Cerio	Mgo		0.3% → 1.0%

Tabla No. 4.3 Efectos de promotores en metales como catalizadores de Amoniaco.

de del catalizador. Aún cuando éste caso requiere considerable energía de activación, los pasos subsiguientes de hidrogenación en la superficie del catalizador y la desorción de Amoníaco, requiere sólo pequeñas cantidades de energía de activación por lo que esto tiene lugar a una velocidad mayor. De manera similar, en la descomposición del Amoníaco la rápida adsorción y deshidrogenación del Amoníaco en la superficie del catalizador se sigue por la lenta desorción de las moléculas de Nitrógeno de la superficie del catalizador. Los estudios han mostrado que sin catalizadores de Hierro promovidos, la adsorción de Nitrógeno en la reacción de síntesis y, la desorción de Nitrógeno en la reacción de descomposición, son las reacciones controladoras en un amplio rango de temperaturas, presiones y composiciones.

La cinética de la síntesis y descomposición del amoníaco ha sido estudiada por muchos investigadores. En el caso de los catalizadores de Hierro, doblemente promovidos, los datos experimentales concuerdan con la siguiente ecuación propuesta por Temkin y Pyshev:

$$\frac{dP_{NH_3}}{dt} = k_1 P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^N - k_2 \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-N} \quad (7)$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad para las reacciones de síntesis y descomposición y  $N$  es una constante. El valor numérico de la constante  $N$ , depende del calor de adsorción del Nitrógeno en el catalizador y de las energías de activación para la adsorción y desorción de las moléculas de Nitrógeno. Temkin y Pyshev usaron un valor pa-

ra  $N = 5$ , aún cuando otros investigadores han logrado una mejor concordancia con los datos experimentales utilizando  $N=0.6$  ó  $0.7$ . En el equilibrio, las reacciones de síntesis y descomposición son las mismas, por lo que

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \quad (8)$$

donde  $K$  es la constante de equilibrio.

En la derivación de la ecuación (7), ellos tomaron en cuenta que la adsorción y desorción del Nitrógeno por el catalizador, son los pasos controladores en el proceso. Supusieron también que el Nitrógeno adsorbido en el catalizador está en equilibrio, no con la presión actual del Nitrógeno en la fase gaseosa, sino con la presión ficticia del Nitrógeno que existiría en la fase gaseosa si se estableciera un completo equilibrio entre el Nitrógeno y las presiones parciales reales del Hidrógeno y del Amoníaco presentes. Esta presión ficticia del Nitrógeno es, por supuesto, la dada por la Ec. (8), empleando las presiones reales del Hidrógeno y Amoníaco en la fase gaseosa y el valor de  $K$  para la temperatura de reacción.

Los valores calculados de las energías de activación en la síntesis de Amoníaco han variado de 17000 a 53000 cal/mol.

Igualmente ha habido considerable variación en los valores experimentales de las constantes de velocidad. Estas variaciones pueden atribuirse a varios factores tales como las diferencias de actividad de los catalizadores que se usaron, posibles efectos de pared, condiciones no isotérmicas -

en varios casos, y el hecho de que muchos valores se obtienen por integración de ecuaciones de velocidad que dan solamente valores promedio de las constantes. También Mills y Bennet han demostrado que las constantes parecen tener bastante dependencia con la presión.

En vista de estos hechos, puede decirse que el diseño de un convertidor de Amoniaco se merece ser más o menos un arte. Varias publicaciones han descrito el diseño de convertidores. También se dispone de cierta información sobre espacio-velocidad permitido; por ejemplo, la Fig. No. 426 da valores experimentales para el rendimiento de Amoniaco en función del Espacio-Velocidad.

Menores velocidades alcanzan un alto rendimiento pero requieren de un mayor convertidor, las velocidades mayores permiten usar convertidores más chicos pero aumentan el costo de los sistemas de recuperación y de recirculación. En la práctica, un espacio-velocidad deberá tomarse de manera que balancee económicamente el costo de los dos factores anteriores.

#### Preparación del Gas de Síntesis.

El éxito del proceso de síntesis del Amoniaco depende, por supuesto, de la disponibilidad de la mezcla requerida de 3:1 de Hidrógeno y Nitrógeno conocido como "Gas de Síntesis".

El gas de síntesis no sólo se requiere en cantidades enormes, sino que debe también estar extremadamente puro.

El azufre, Fósforo, Monóxido de Carbono y el Arsénico son venenos irreversibles del catalizador, y sólo se toleran en el orden de partes por millón en el Gas de Síntesis.-

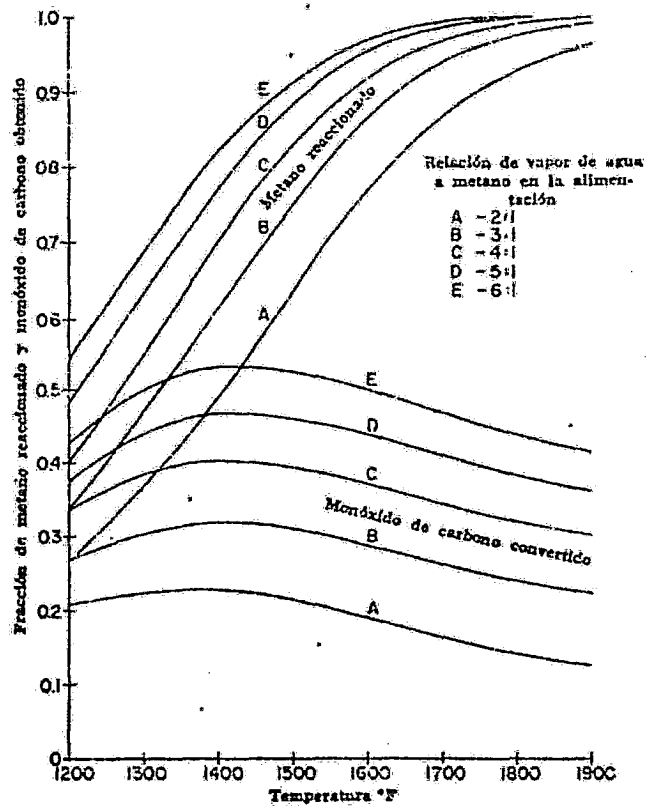


Fig. No. 4.25 Conversión de Metano

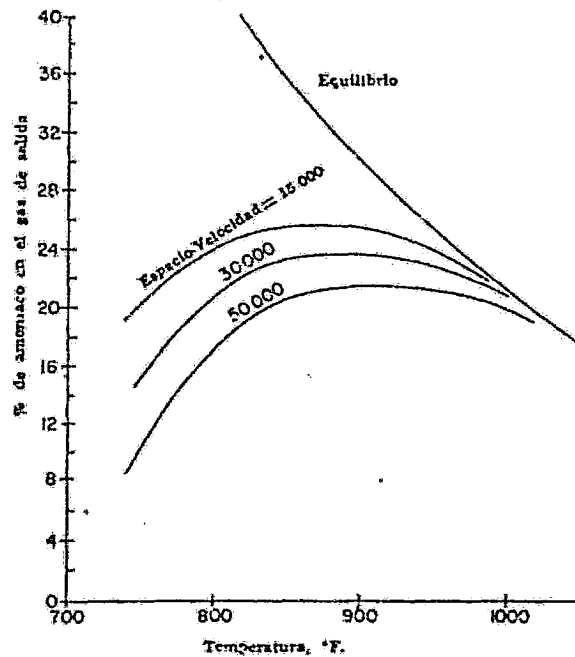


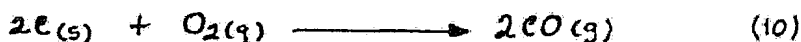
Fig. No. 4.26 Rendimiento del Amoniaco en función del espacio velocidad, catalizador de hierro triplemente promovido, 315 atm.

El Agua, Oxígeno, y  $\text{CO}_2$  son venenos reversibles que pueden eliminarse calentando el catalizador; sin embargo, - aún así, hay algún daño permanente, de manera que éstos gases deben estar presentes en concentraciones muy bajas.

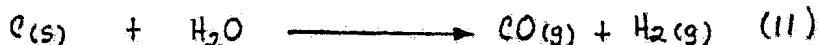
Comercialmente se han empleado varias fuentes de gas de síntesis. Las primeras plantas se basaron por lo común - en gas de Agua obtenido de la reacción entre el vapor de Agua y el coque incandescente. Las reacciones son como sigue:



$$\Delta H^\circ_{298} = -94052$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -52832$$



$$\Delta H^\circ_{298} = +31372$$

Puesto que la reacción del gas de Agua es endotérmica, es necesario primero soplar aire a través del coque por espacio de 2 minutos para calentarlo de 1000 a 1100 ° C.

A medida que el coque se calienta, los gases de salida contienen cantidades crecientes de Monóxido de Carbono y una fracción de éste gas se usa para obtener el Nitrógeno que se empleará en el gas de síntesis. A éste soplado se sigue por un paso de inyección de vapor de Agua por espacio de 5 a 6 minutos hasta que la temperatura del coque desciende hasta 900 ° C. en donde se repite el ciclo.

En la práctica, las reacciones son más complejas -- que las explicadas anteriormente, ya que los gases de salida contienen una mezcla en equilibrio de  $\text{CO} + \text{CO}_2$  y siempre hay mezcla de gases cuando se invierte el ciclo.

El gas de síntesis también se produce utilizando -- gas de horno como fuente de Nitrógeno, empleando Hidrógeno

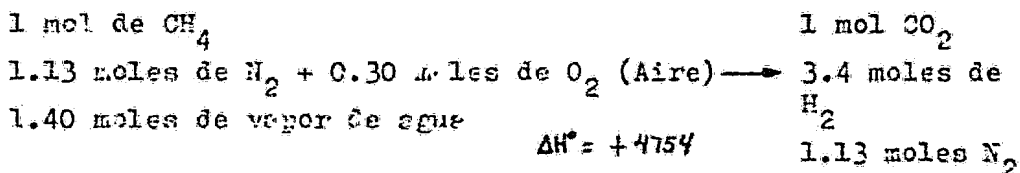


electrolítico a partir del agua y usando el Hidrógeno del sub-producto de los gases de refinería ó de otros procesos químicos; en éstos casos, el Nitrógeno se suministra a partir del aire líquido. A continuación se mencionará el proceso para la obtención de Amoníaco a partir de gas natural o fracciones de petróleo para producir gas de síntesis ya que prácticamente todo el Amoníaco producido en México es a partir de gas natural; teniendo en mente la preparación del gas de síntesis con intervención del coque como una alternativa futura y que se mencionará cuando se analicen las tecnologías disponibles para la producción de Amoníaco.

#### Conversión de Hidrocarburos.

El proceso consiste esencialmente, en la conversión de una mezcla de gas natural, aire y vapor de Agua a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ , seguida por la absorción de  $\text{CO}_2$  y posterior purificación de la mezcla 3:1 de Hidrógeno y Nitrógeno. (Fig. No. 4.31)

Empezando con un hidrocarburo de composición dada, las cantidades de aire y vapor de Agua que deben suministrarse se determinarán por la estequiometría. Es decir, si empezamos con el Metano puro, la reacción total debe ser:

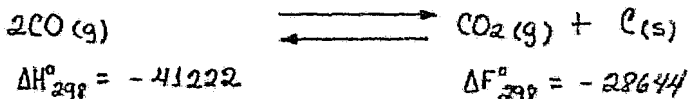
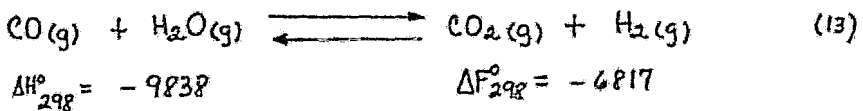
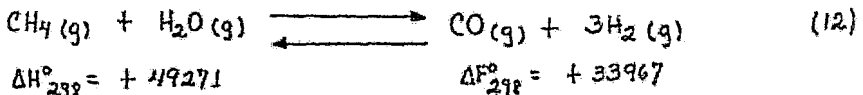


Puesto que la reacción total es endotérmica, deberá suministrarse calor para llevarla a cabo. En la práctica, este balance de materiales debe modificarse ya que se usa un

exceso de vapor de Agua para correr la reacción hacia la derecha y prevenir la formación de carbón.

El gas natural contiene Nitrógeno, así como Etano y algunos hidrocarburos superiores, así como pequeñas cantidades de CO que están presentes en los gases que envían al sistema de purificación debido al equilibrio en la reacción del Gas de Agua.

La conversión del gas natural se hace en dos pasos.— En el primero, una mezcla de vapor de Agua e hidrocarburos purificados reaccionan de acuerdo con las siguientes reacciones:



La primera reacción se conoce como la reacción de Reforma, la segunda es la reacción de Conversión y la tercera es la del Carbono.

La reacción de conversión es fuertemente endotérmica, y debe efectuarse a temperaturas de 1400°F. ó mayores, para obtener un alto grado de conversión. Obviamente la reacción es menos favorable a presiones elevadas; sin embargo, a pesar de éste hecho, la práctica presenta en efectuar la primera operación de conversión a presiones de 200 a 300 psig.

Puesto que los gases se requerirán a alta presión y ya que el volúmen de gas alimentado es menor que los gases obtenidos, es más fácil y económico comprimir los gases antes de convertirlos. También la mayor presión favorece varios de los siguientes pasos en el proceso. Estas ventajas deben balancearse contra las mayores cantidades de vapor que deben emplearse y con los problemas de operación a alta presión, especialmente el diseño de los tubos del catalizador para el reformador primario.

La Fig. No. 4.25 da valores típicos de los porcentajes de los gases transformados en función de la temperatura, suponiendo en equilibrio las reacciones de reformación y de conversión. Se conoce poco acerca de la cinética de la reacción de conversión.

Hay alguna evidencia que indica que efectuando esta operación en un catalizador de Níquel a temperaturas mayores de  $1400^{\circ}$  F. la reacción de conversión es de primer orden con respecto a la concentración del Metano y que tiene una energía de activación aproximadamente de 14000 cal/mol. A temperaturas superiores a los  $1800^{\circ}$  F., la reacción es autocatalítica.

La reacción de conversión es moderadamente exotérmica y no es afectada por la presión si los gases son ideales. Esta reacción es benéfica, puesto que convierte vapor de agua adicional a Hidrógeno.

La reacción con el Carbón definitivamente es indeseable puesto que al desprenderse Carbón, aumenta la caída de

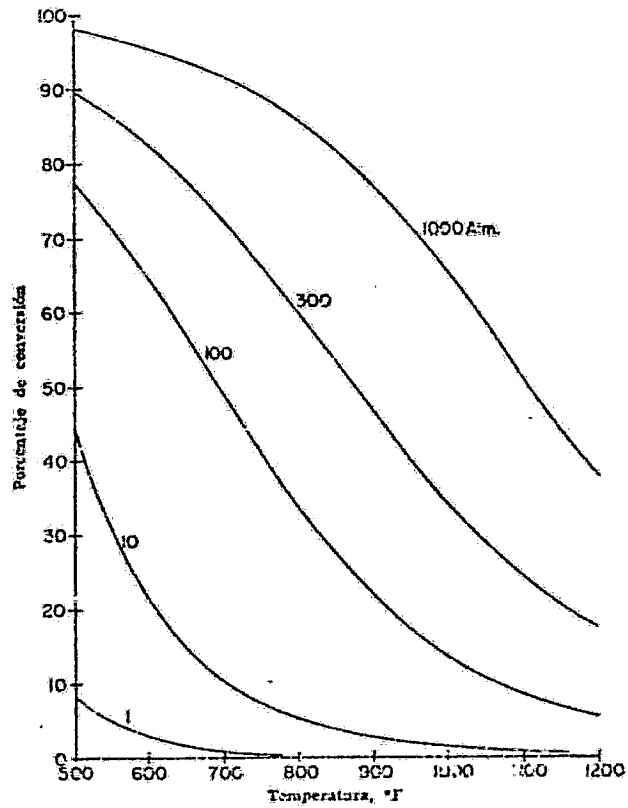


Fig. No.4.21 Conversión teórica de 3:1 para el gas de síntesis del Amoniac

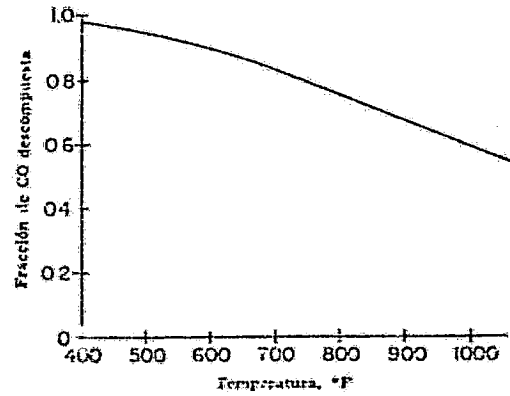


Fig. No.4.20 Reacción de la conversión del gas de agua-composición inicial de la alimentación=1 mol de CO, 2 moles de H<sub>2</sub>O, 3 moles de H<sub>2</sub>.

presión a través del equipo, y recubre la superficie del catalizador volviéndolo inactivo.

La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = \frac{\chi_{CO_2}}{P \chi_{CO}^2} \quad (14)$$

En la Fig. No. 4.29 se encuentran graficados valores, de  $K_p$  en función de la temperatura. Los requerimientos para que tenga lugar la reacción del Carbón son bastante claros, principalmente el Carbón se depositará en el catalizador si la composición de los gases es tal que:

$$\frac{\chi_{CO_2}}{\chi_{CO}^2} \leq PK_p \quad (15)$$

De aquí que el depósito de Carbón pueda prevenirse en las formas siguientes: (1) Reduciendo la presión; (2) Aumentando la Temperatura para reducir los valores de  $K_p$ ; (3) Aumentando la relación de vapor de Agua a hidrocarburos para desplazar la reacción y obtener mayor monóxido de carbono; (A) Reducir el peso molecular de la alimentación para reducir la cantidad relativa de óxidos de carbono en el gas.

#### Conversión primaria.

Dependiendo de la composición del Gas Natural, el primer paso en el proceso es la desulfurización puesto que el catalizador se envenena con Azufre. Esto puede efectuarse empleando Carbón activado para adsorber el Sulfuro de Hidrógeno y los mercaptanos, mediante el uso de Óxido de hierro ó el empleo de "Óxido Amarillo" que contenga cerca de 95% de  $ZnO$  para eliminar  $H_2S$ ,  $CS_2$  y Mercaptanos a temperatu-

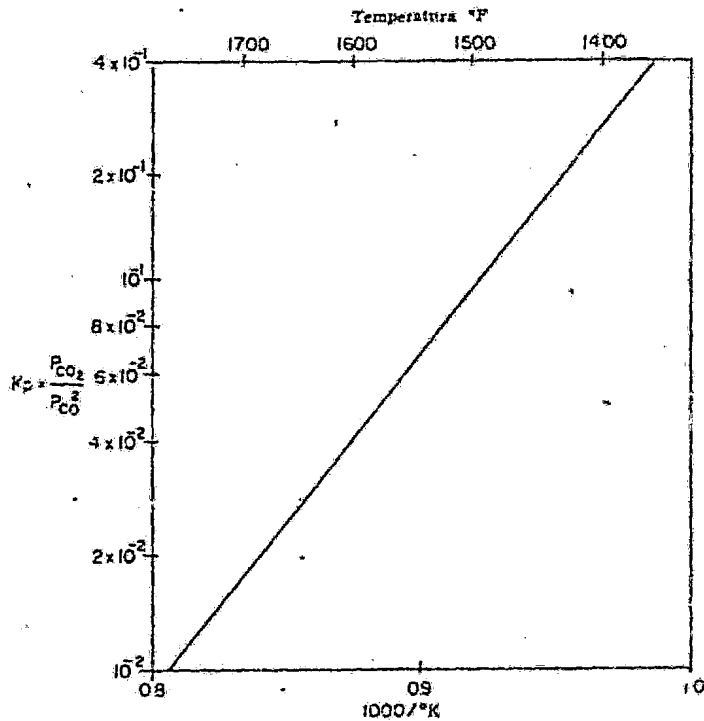


Fig. No.4.29 Constante de equilibrio para la reacción del Carbón:  $2CO(g) \rightarrow CO_2(g) + C(s)$

	Baja presión, Bajo nitrógeno	Presión media, Alto nitrógeno	Presión media, Bajo nitrógeno
Amoniaco, capacidad, ton/día	300	300	300
Composición de la alimentación, %			
CO <sub>2</sub>	0.17	0.01	0.05
N <sub>2</sub>	0.10	3.3	0.62
C <sub>1</sub>	23.0	14.5	18.8
C <sub>2</sub>	1.25	1.23	1.83
C <sub>3</sub>	0.24	0.70	0.24
C <sub>4</sub>	0.06	0.20	0.01
C <sub>5</sub> y mayores	0.06	0.01	0.05
H <sub>2</sub> O	70.0	80.0	79.0
Moles totales de alimentación/hr	2200.8	3892.20	3435.15
Gas del convertidor primario %			
H <sub>2</sub>	49.9	41.0	43.0
CO	9.8	6.2	6.6
N <sub>2</sub>	0.07	2.5	0.37
CO <sub>2</sub>	5.85	6.25	6.2
C <sub>1</sub>	6.80	2.62	3.9
H <sub>2</sub> O	27.3	41.5	39.3
Moles totales del efluente/hr	3301.4	5177.7	4615.8
Presión de salida del primario, psig	125	220	220
Temperatura de salida del primario, °F	1470	1491	1481
Moles de aire/hr al convertidor secundario	1004	834	1011
Gases del convertidor secundario, %			
H <sub>2</sub>	41.7	34.9	36.4
CO	11.7	7.2	8.1
N <sub>2</sub>	17.3	13.2	13.9
A	0.22	0.25	0.19
CO <sub>2</sub>	4.35	5.4	5.2
C <sub>1</sub>	0.14	0.12	0.13
H <sub>2</sub> O	24.5	38.9	36.0
Moles totales del efluente secundario/hr	4531	6133	5762
Temperatura de salida del secundario °F	1760	1729	1754

Tabla No.4.4 Datos Típicos de operación para el proceso de conversión de hidrocarburos con vapor de agua.

ras de 400 a 420 °C. Para materias primas como la nafta pueden requerirse tratamientos ácidos, y para materias primas que contengan compuestos sulfurados refractarios deberá usarse la hidrodesulfuración.

Después del tratamiento del Azufre los gases purificados, se mezclan con el vapor de Agua y se envían al convertidor primario. La relación del vapor de agua al gas Natural generalmente varía de 2 a 5, dependiendo de la presión de conversión, y de la cantidad de Nitrógeno en el gas natural.

Para una conversión a baja presión, la relación de vapor de Agua, es aproximadamente de 2.5; sin embargo, a mayores presiones como las que se emplean comúnmente la relación de vapor, debe incrementarse debido a las condiciones menos favorables en el equilibrio y para prevenir el depósito de Carbón en el catalizador. La tabla No. 4.4 da las composiciones típicas de los gases que entran y salen del convertidor primario y secundario.

El convertidor primario consiste de tubos de Acero inoxidable hasta de 10 pulg. de diámetro y de 20 a 30 pies. de longitud que se montan en un horno recubierto con refractario. Ya que los tubos se expanden considerablemente al calentarse a la temperatura de operación, éstos deben suspenderse de tal manera que se pueda absorber esta expansión.

Esto puede lograrse mediante el uso de contrapesos con tubo flexible a la entrada del gas. Las condiciones de operación del convertidor primario son bastante severas, y los tubos del catalizador se fabrican de Acero inoxidable de alta aleación como del tipo 310 que contiene 25% de Cromo y 20% de Níquel.

El catalizador se encuentra dentro de los tubos, y éstos se calientan exteriormente con una mezcla de gas natural y gas de purga proveniente del sistema de síntesis de Amóníaco. La temperatura de la pared externa de los tubos puede ser tan alta como de  $1800^{\circ}\text{F}$  ; que está muy cerca del límite metalúrgico.

La alimentación al primer convertidor se calienta -- hasta cerca de  $950^{\circ}\text{F}$ , por convección mediante los gases de escape del convertidor, y entonces pasan hacia abajo a través del catalizador colocado en los tubos. El calor del convertidor se emplea para precalentar la alimentación y para generar vapor de agua para el proceso.

El catalizador de conversión contiene aproximadamente del 15-35% de Níquel en un estado reducido y está soportado en refractario formado por óxidos de calcio y aluminio. -- Cuando se emplean por primera vez el Níquel se encuentra en forma de óxido, el cual se reduce a Níquel elemental mediante calentamientos graduales en una atmósfera de vapor e Hidrógeno a una velocidad máxima de  $200^{\circ}\text{F/hr}$ . Los catalizadores estandar pueden emplearse a temperatura máxima aproximada de  $1800^{\circ}\text{F}$ , y con catalizadores especiales se pueden alcanzar hasta los  $2400^{\circ}\text{F}$ . Con un gas limpio, la vida del catalizador es de 20 años. La figura No. 4.29A ilustra la eficiencia de éstos catalizadores en función del espacio-velocidad.

El catalizador C11-1 contiene de 22 a 25% de Óxido de Níquel en forma no reducida, el catalizador C11-2, que es más eficiente, contiene de 30-35% de Óxido de Níquel.

El Azufre es el principal veneno, aún cuando puede ha



ber una tendencia que deposite Carbón en el catalizador si - en el gas alimentado se encuentran presentes cantidades apreciables de moléculas no saturadas o hidrocarburos pesados. - El catalizador se suministra comercialmente en forma de perdigones de 1/2 y 3/4 de in. y anillos rashing de 3/4 y 5/8 - de in. .

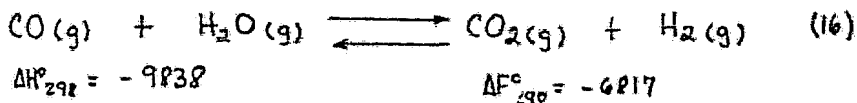
#### Conversión Secundaria.

El convertidor secundario está formado por un recipiente cilíndrico vertical recubierto con ladrillo refractario que contiene un lecho catalítico de Níquel. Los gases de salida del primer convertidor se mezclan con suficiente aire para establecer la estequiometría necesaria de Nitrógeno y - se envían directamente al convertidor secundario. El calor - liberado por la oxidación parcial de Hidrógeno y del Metano - aumenta la temperatura de 1700 a 1800<sup>o</sup>F lo que definitivamente termina la conversión del gas natural.

Los gases de salida del convertidor secundario se enfrían hasta 650<sup>o</sup>F en una caldera de recuperación para recuperar el calor sensible y reducir la temperatura al límite necesario para la conversión.

#### Convertidor de Gas de Agua

Los gases de salida del segundo convertidor, contienen cantidades apreciables de CO, el cual es convertido a Hidrógeno mediante la reacción:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -9838$$

$$\Delta F_{298}^{\circ} = -6217$$

La reacción es exotérmica y por lo tanto favorecida-

por una temperatura baja de operación. La presión no tiene efecto en el equilibrio, por tanto los gases son ideales. La Fig. No. 4.28 da la conversión del CO a Hidrógeno en función de la Temperatura.

La cinética de la reacción ha sido estudiada por diversos investigadores. Bohlbro encontró la velocidad de izquierda a derecha y puede ser correlacionada por una ecuación del tipo:

$$-\frac{dP_{CO}}{dt} = K \frac{P_{CO}^a P_{H_2O}^b}{P_{CO_2}^c} \quad (17)$$

en donde  $a = 0.80$  a  $1.00$ ;  $b = 0.20$  a  $0.35$ ;  $c = 0.5$  a  $0.65$ .

Esta ecuación se obtuvo empleando un catalizador convencional de Oxido de Hierro, Oxido de Cromo, para la temperatura de 330 a 500°F. y presiones hasta 20 atm. La energía de activación de la reacción es de 27400.

Posiblemente lo que determina la velocidad de reacción es la reacción entre el CO gaseoso y los sitios oxidados de la superficie del catalizador, óposiblemente, la quimisorción del CO. Es interesante notar que la reacción es independiente de la presión del Hidrógeno.

El catalizador se prepara mediante una coprecipitación del Oxido de Hierro y el Oxido de Cromo. Se suministra comercialmente en la forma de cerdillos de 1/4 a 3/8 de pulgada que tienen una composición aproximada de 10% de  $Cr_2O_3$ , 80% de  $Fe_2O_3$  y 3 a 4% de grafito.

A presión atmosférica, el catalizador tiene suficiente actividad para permitir su uso comercial a temperaturas de 750 °F.; a mayores presiones, el catalizador es más efec-

tivo y puede emplearse a 650° F. y 100 psig. Comúnmente favorecen velocidades de gas de 1000 pies<sup>3</sup>/hora (pie<sup>3</sup> de catalizador) con una aproximación al equilibrio de 98%.

En la práctica, se requieren, por lo general 2 pasos en ésta reacción de conversión.

Los gases del efluente del convertidor secundario se envían al primer paso del convertidor a temperaturas aprox. de 650° F. Ya que la mayoría de la conversión tiene lugar en el primer paso, se desprende considerable calor, lo que limita que se alcancen altas conversiones. Es decir, los gases del primer paso se envían a la caldera de recuperación donde se enfrían nuevamente hasta 650° F. y se regresan al segundo paso de conversión de donde salen a 680° F. Frecuentemente se emplea el mismo recipiente para lograr los dos pasos de la conversión, usando para éste caso una división en el recipiente para marcar las secciones superior e inferior.

Se dispone también en forma comercial, de un catalizador mejorado para las operaciones anteriores. Este catalizador puede emplearse hasta temperaturas de 400° F. siempre que la presión sea mayor de 100 psig.

Este catalizador tiene una vida bastante corta y es muy susceptible al envenenamiento, particularmente a los compuestos de Azufre, sin embargo, la temperatura baja permite operar con solamente un paso y también tiene la gran ventaja de permitir una reducción en la proporción de vapor y Monóxido de Carbono y, por lo tanto, una reducción apreciable en el tamaño del equipo. El catalizador parece ser esencialmente el mismo que el descrito en la patente de LARSON, es de -

cir, Cobre proveído con Oxidos de W, Mo, Ce, V, Mn, ó Mg.

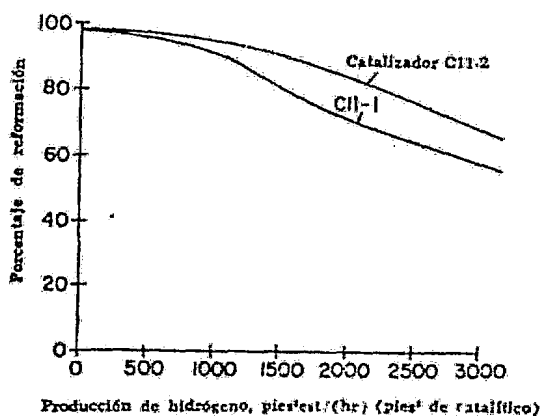


Fig. No. 4.19A Eficiencia típica de los catalizadores para la conversión.

### Absorción del Dióxido de Carbono.

Los gases de salida de los convertidores pasan al intercambiador de calor para enfriarse, condensan vapor de A - gua y recuperan calor sensible. El Dióxido de Carbono puede entonces eliminarse por absorción en solventes como el Agua, Carbonato de potasio, ó en soluciones de Monoetanol Amina al 20% en equipo convencional de absorción con regeneración del absorbente. A menudo el primer absorbedor es Carbonato de Po - tasio caliente y monoetanol amina en el segundo absorbedor.-

Nótese que al utilizar el Monoetanol Amina, hay una descomposición gradual de éste para producir compuestos que pueden originar espuma y aumentar la corrosión. Por esto, par - te de la solución recirculante se rectifica para eliminar impurezas.

### Eliminación de Monóxido de Carbono.

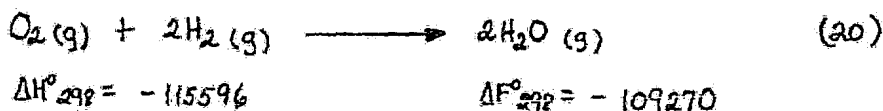
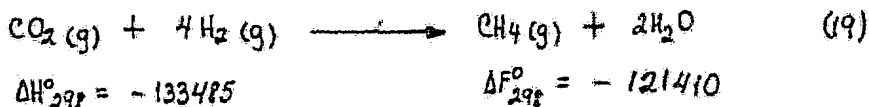
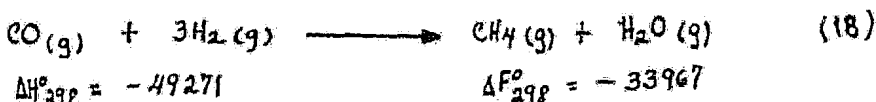
Ya que el CO es un veneno irreversible del cataliza - dor de síntesis, debe reducirse a pocas partes por millón en el gas de síntesis. El CO puede eliminarse en las siguientes formas: (a) por lavado con una solución de Acetato de Amonio cuproso, con Formiato de Amonio Cuproso ó por medio de una - combinación de los dos a presiones de 100 a 300 atm. ; (b) - por lavado con Nitrógeno líquido; (c) Por metanación catalí - tica.

El lav do con licor de Cobre es el proceso más anti - guo para la elimin ción del CO, y se usa muy poco en las - nuevas cons rucciones. El lavado con Nitrógeno es económico - únicamente en conj ncción con plantas de oxidación, puesto - que el Nitrógeno está disponible en las plantas de aire lí -

quido.

En este proceso, los gases primero se secan y luego se lavan con Nitrógeno líquido para eliminar el Monóxido de Carbono, Metano y Argón. Los gases tratados contienen 90% de Hidrógeno y 10% de Nitrógeno, de manera que deben añadirse cantidades adicionales de Nitrógeno para restablecer la estequiometría. De esta manera se obtiene un gas muy puro para la síntesis de Amoníaco, la operación, a baja temperatura requiere el empleo de considerables equipos de intercambio térmico para hacer el proceso más económico.

La metanación catalítica para eliminar el Monóxido de Carbono, Dióxido de Carbono y Oxígeno considera las siguientes reacciones:



Las tres reacciones son fuertemente exotérmicas — con el equilibrio, virtualmente a 100% hacia la derecha. El éxito del proceso depende obviamente del uso de un catalizador para lograr el equilibrio a temperatura moderada. El catalizador de metanación está formado por Níquel en soporte refractario que consiste principalmente de Alúmina.

El catalizador original contiene de 45 a 70% de Oxi-

do de Niquel, el cual se reduce a Niquel elemental mediante un ligero calentamiento en atmósfera de Hidrógeno. El catalizador normalmente se emplea en forma de perdigones de 1/4 in. de diámetro.

El metanador es simplemente un cilindro vertical -- que contiene un lecho catalizador. Los gases entran a la temperatura de 500<sup>o</sup>F. y pasan hacia abajo a través del catalizador. A presión de 200 psig., el Espacio-Velocidad es aproximadamente hasta 1000 para operaciones a presión atmosférica.

El oxígeno y los óxidos de Carbono presentes en concentraciones desde algunas partes por millón hasta varias por ciento, pueden ser hidrogenados en el catalizador hasta menos de 5 partes por millón. Pueden emplearse gases húmedos ó secos, y las presiones pueden variar desde la atmosférica hasta varios miles de libras.

### Síntesis de Amoníaco.

En la tabla No. 4.5 se enumeran algunos de los procesos más importantes para la síntesis de Amoníaco que están ó han estado en uso; y la Fig. No. 4.27 muestra de que manera el rendimiento teórico se afecta por la presión y la temperatura. Es evidente que ha habido considerable variación en las condiciones de operación que se han empleado. Por lo general, un aumento en la presión incrementa la conversión del Amoníaco y ayuda a la recuperación de este gas de los gases que salen del convertidor. Sin embargo las altas presiones reducen el acercamiento al equilibrio y aumentan los requerimientos de potencia para la compresión. Aumentando la temperatura, se aumenta la velocidad de reacción, pero se reduce la conversión teórica, se disminuye la vida del catalizador y se propicia la corrosión ó el equipo.

La práctica actual favorece el proceso de presión intermedia de 250 a 360 atm. y con temperaturas de operación de 900 a 1050<sup>o</sup>F. en el catalizador.

El gas de síntesis del metanador se enfría, eliminándose el Agua condensada, y luego se comprime a la presión final de síntesis. Antiguamente se emplearon compresores — reciprocantes para alcanzar la alta presión necesaria; sin embargo, la tendencia actual es hacia el uso de compresores centrífugos para efectuar, al menos, parte de la compresión final. El gas de síntesis a elevada presión se mezcla con el gas de recirculación del convertidor de Amoníaco, se pasa a través de una trampa de aceite para eliminar cualquier residuo de éste que se haya manifestado de los convertidores y se manda a un intercambiador de refrigeración de Amoníaco don-



Sistema	Características del convertidor	Presión (psig)	Rango de temperatura (°F)	Conversión de hidrógeno	Concentración de NH <sub>3</sub>	
					% de mol de entrada	% de mol de salida
Haber-Bosch (original)	Carga sencilla de catalizador con precalentamiento de la alimentación.	3000	630-1100	9-15	0	8-10
Claude (original)	Carga sencilla de catalizador con precalentamiento de la alimentación en el ánulo del convertidor. Convertidores trabajando en serie o en paralelo.	15,000	630-1200	50 (Total)	0	25
Claude (actual) Grande Paroisse	Carga sencilla de catalizador con intercambio de calor en el lecho.	5000-9500	1000-1100	20-34	2-4.5	20
Casale	Carga sencilla de catalizador con precalentamiento vía intercambiador de calor interno. Catalizador especial.	9000	850-1000	30	3-5	22
Mont Cenis	Intercambio de calor interno en el lecho del catalizador. Empleo de catalizador de alta actividad y baja temperatura.	1500-2400	750-800	2-20	0	5-12
TVA	Carga sencilla de catalizador con tubos de enfriamiento a contracorriente. Intercambiador para precalentar la alimentación.	3700-8200	900-1000	25	5	17.5

Tabla No. 4.5 Comparación de los Procesos para la síntesis de Amoníaco .

Sistema	Características del convertidor	Presión (psig)	Rango de temperatura (°F)	Conversión de hidrógeno	Concentración de NH <sub>3</sub>	
					% de mol de entrada	% de mol de salida
Chemico	Carga sencilla de catalizador con enfriamiento en paralelo mediante tubos. Intercambiador para precalentar la alimentación.	3700-5700	900-950	25	3	17
Fausser-Monte oselin	Intercambiador para precalentar la alimentación. La temperatura del catalizador se controla mediante la generación de vapor entre los lechos catalíticos.	4000-5000	950	30	1.5	20
Kallogg	Intercambiador para precalentar la alimentación. La temperatura del catalizador se controla mediante la introducción de carga fría entre el lecho del catalizador.	3500-4700	900-950	25	3	17
UHDE	Intercambiador para precalentar la alimentación. Temperatura del catalizador controlada por la introducción de carga fría en el lecho catalítico.	4600-5400	950	25-30	3	17-20
Lummus	Intercambiador para precalentar la alimentación. Carga sencilla de catalizador con enfriamiento a contracorriente mediante tubos.	4000-5000	930-950	25	3	14-18

Tabla No. 4.2 Comparación de los Procesos para la síntesis de Amoniaco. (continuación)

de se condensa el Amoníaco del gas recirculado y se eliminan casi todos los residuos de Agua presentes en el gas de síntesis. El gas de síntesis purificado pasa a un separador y a un intercambiador antes de entrar al convertidor de Amoníaco.

El diseño del convertidor es sumamente crítico puesto que cantidades considerablemente grandes de calor se desprenden durante la reacción de síntesis. El convertidor consiste esencialmente de un recipiente cilíndrico vertical de Acero recubierto con Acero inoxidable y que contiene una ó más charolas de catalizador.

Dentro de las charolas de Acero inoxidable se coloca el catalizador en forma de partículas de 6 a 10 mm. Este catalizador tiene como promotor HIERRO.

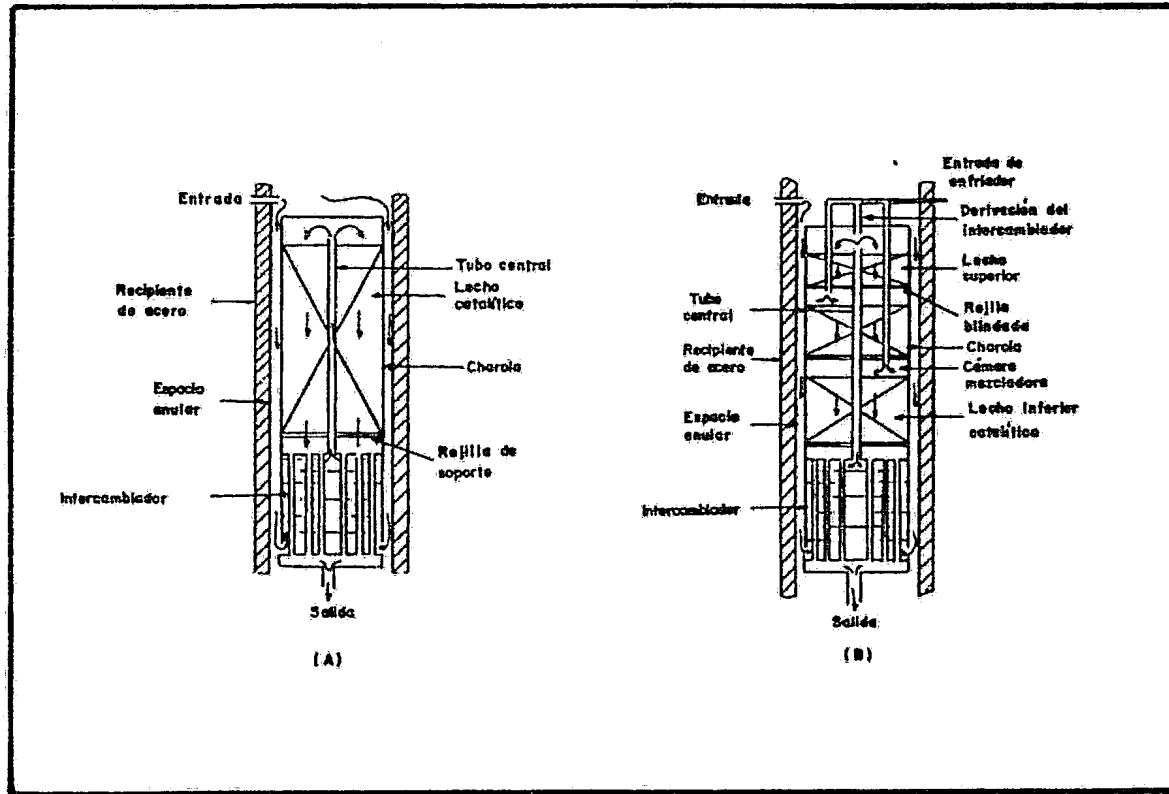
Generalmente se deja un espacio anular entre la parte inferior del convertidor y la parte exterior del lecho catalítico; el gas de síntesis que entra primero pasa hacia abajo a través de este espacio anular para enfriar la coraza del recipiente y protegerlo de la fragilidad provocada por el Hidrógeno. En algunos diseños de convertidores tales como los de la TVA y CHEMICO, se encuentran colocados tubos de enfriamiento dentro del lecho catalítico para precalentar parcialmente el gas de síntesis y reducir la temperatura del catalizador. La Fig. No. 4.30 muestra dos tipos de convertidores. Un diseño particularmente interesante es el de la Kellog, la cual emplea un convertidor "Quench". En este convertidor se usa un intercambiador de calor interno para calentar el gas hasta cerca de 730°F. antes de pasar a través del catalizador. Se utilizan varios tipos de cataliza -

dos precedidas por cámaras mezcladoras. Se suministran tubos de derivación de manera que la carga fría pueda introducirse en cada sección del catalizador para mantener la temperatura óptima.

Los gases que salen del convertidor normalmente se enfrían mediante un intercambio térmico con Agua para condensar todo el Amoníaco.

Nótese sin embargo, que la cantidad de Amoníaco que permanece en la fase gaseosa es mayor que la predicha por la Ley de los gases ideales, debido a la conductividad no ideal de la mezcla.

El gas agotado pasa a un compresor de línea que lo recircula de nuevo al convertidor. Puesto que el gas de síntesis purificado contiene hasta 2% de inertes formados por Metano, Argón del Aire y Helio que puede estar presente en la alimentación, una fracción del gas recirculado debe purgarse para eliminar estos inertes. Aún cuando los inertes actúan únicamente como diluyentes, reducen la presión parcial de los gases reaccionantes y también disminuyen la velocidad de la reacción de síntesis porque tienden a cubrir la superficie del catalizador.



Convertidor de Síntesis.

FIG. No. 4.30

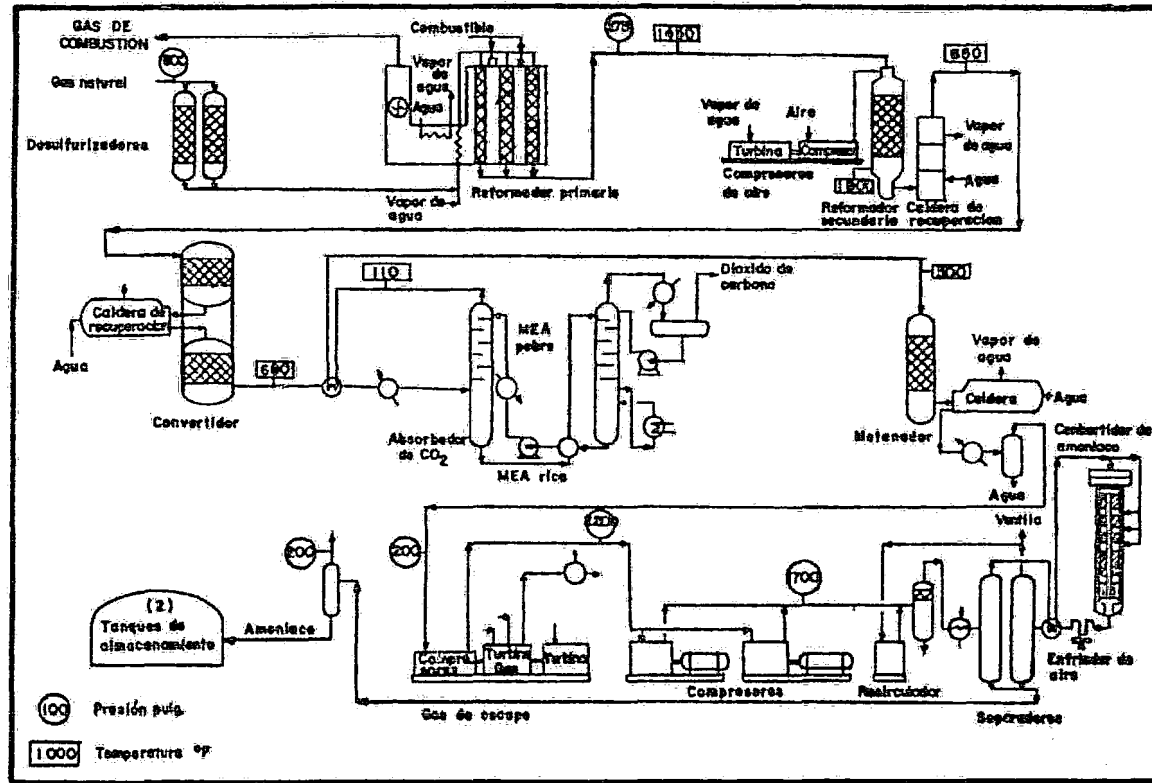


Fig. No.43 Diagrama de flujo típico para la síntesis del Amoniaco.

AMONIACO

Tecnología: PULLMAN KELLOG

**Aplicación:** Un proceso de reformación de hidrocarburos con vapor a alta presión para la producción de Amoníaco a partir de gas natural, gas de refinería, coque, ó hidrocarburos ligeros y aire; también hidrocarburos líquidos.

**Descripción:** El proceso produce gas de síntesis por-reformación de vapor a presión, seguido por la conversión a-Monóxido de Carbono, purificación del gas de síntesis y síntesis de Amoníaco.

Dentro las características del proceso está la generación de vapor, alto grado de recuperación de calor, y el uso de un accionador de turbina centrífugo para los compresores.

En el proceso, los hidrocarburos son descompuestos - mediante vapor de acuerdo a la ecuación básica:



El Reformador Primario convierte cerca del 70% del hidrocarburo alimentado en el gas de síntesis, en la presencia de vapor utilizan un catalizador de Niquel.

En el Reformador Secundario, el aire es introducido para suministrar el Nitrógeno.

El calor de combustión del gas parcialmente reformado suministra la energía para reformar los residuos del gas después de reaccionar con el oxígeno en el aire.

El efluente del Reformador Secundario es enfriado en

los calentadores recuperadores de calor y enviado al convertidor de CO, conteniendo dos cargas de catalizador: (1) catalizador convencional a alta temperatura en la primera etapa de conversión, y (2) catalizador de conversión a baja temperatura en la segunda etapa.

El efluente del convertidor, después de recuperar calor, es enfriado y enviado a la sección de purificación de gas.  $\text{CO}_2$  es eliminado del gas de síntesis en una solución de Carbonato, MEA (Monoetanolamina) u otro sistema de eliminación de  $\text{CO}_2$ .

Después de eliminar el  $\text{CO}_2$ , el CO y  $\text{CO}_2$  residuales son eliminados por metanación.

El gas de síntesis puro resultante es comprimido y mezclado con la corriente de recirculación siendo introducido a la última etapa del compresor. El gas es enfriado con Amoníaco refrigerante y el Amoníaco contenido en la corriente de recirculación es separado.

El gas de síntesis es pasado a través de un cambiador alimentación/efluente y enviado al convertidor de síntesis. Los vapores del efluente del convertidor son enfriados de nuevo, alimentados y recirculados al ciclo de síntesis, a partir del cual Amoníaco líquido anhidro es condensado y separado.

Condiciones de operación: La presión a la salida del reformador primario es normalmente de 400 a 500 psig. Las temperaturas a la salida de los Reformadores Primario y Secundario son aproximadamente de  $1500^{\circ}\text{F.}$  a  $1700^{\circ}\text{F.}$ , mien

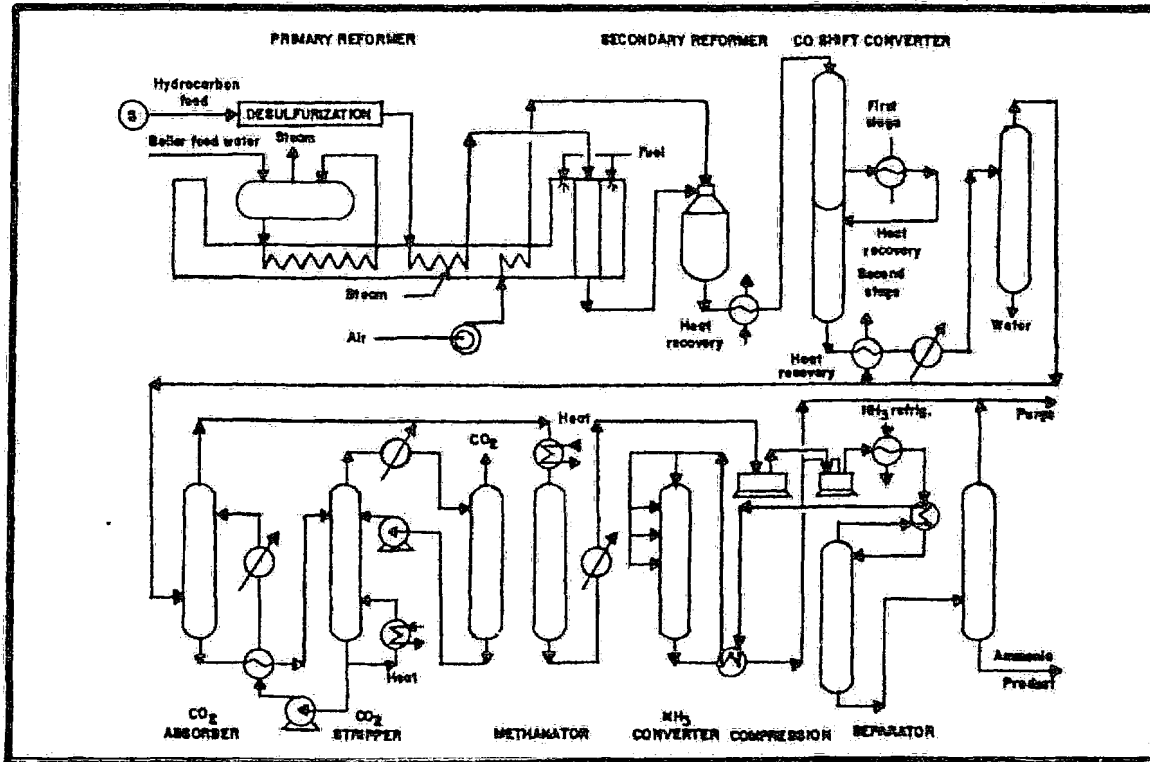


tras que en la reacción de conversión,

Las temperaturas son aproximadamente de 800°F. en la Primera etapa de conversión y 500°F. en la Segunda etapa.

La selección de la presión en la síntesis de Amoníaco depende de la capacidad de la planta y de la selección de los compresores.

Unidades de alta capacidad incluyen el uso de compresores centrífugos que tienen presiones de síntesis en el rango de 2000 a 4500 psig.



**AMONIACO-PULLMAN KELLOGG**

FIG. No. 432

AMONIACO

Tecnología: GRANDE PAROISSE

Aplicación: Un proceso para convertir gas de síntesis ( $H_2$  y  $N_2$ ) a Amoníaco anhidro líquido (99.8% de concentración).

Descripción: El proceso puede usarse con todos los gases de síntesis preparados a partir de varias materias primas - Gas Natural, nafta, gas de refinería, combustibles pesados, coque, etc.

El proceso puede operar entre 2000 y 5000 psig. dependiendo del compresor del gas de síntesis y de la preparación del Gas. El gas de síntesis debe provenir de una unidad de separación de Nitrógeno libre de inertes ó con inertes de la unidad de metanación. La producción de vapor de 500 a 2000 psig. es posible recuperando el calor de reacción.

Convertidor: El convertidor es un cilindro vertical conteniendo 3 ó 4 lechos catalíticos. El gas de entrada es dividido en dos corrientes, la primera enfría la pared por circulación entre la coraza y la canasta de catalizador y es calentada por el gas de salida en un intercambiador interno a contracorriente y la reacción se inicia en la parte superior del lecho. La segunda corriente es usada como enfriamiento entre los lechos. En la parte inferior del lecho los gases de salida son enviados a un intercambiador interno.

Dependiendo de la metalurgia, las paredes externas pueden presentar residuos de vapor evitando el enfriamiento durante paros y arranques.

Dada esta situación el convertidor está diseñado con una cubierta removible que permite su mantenimiento interno.

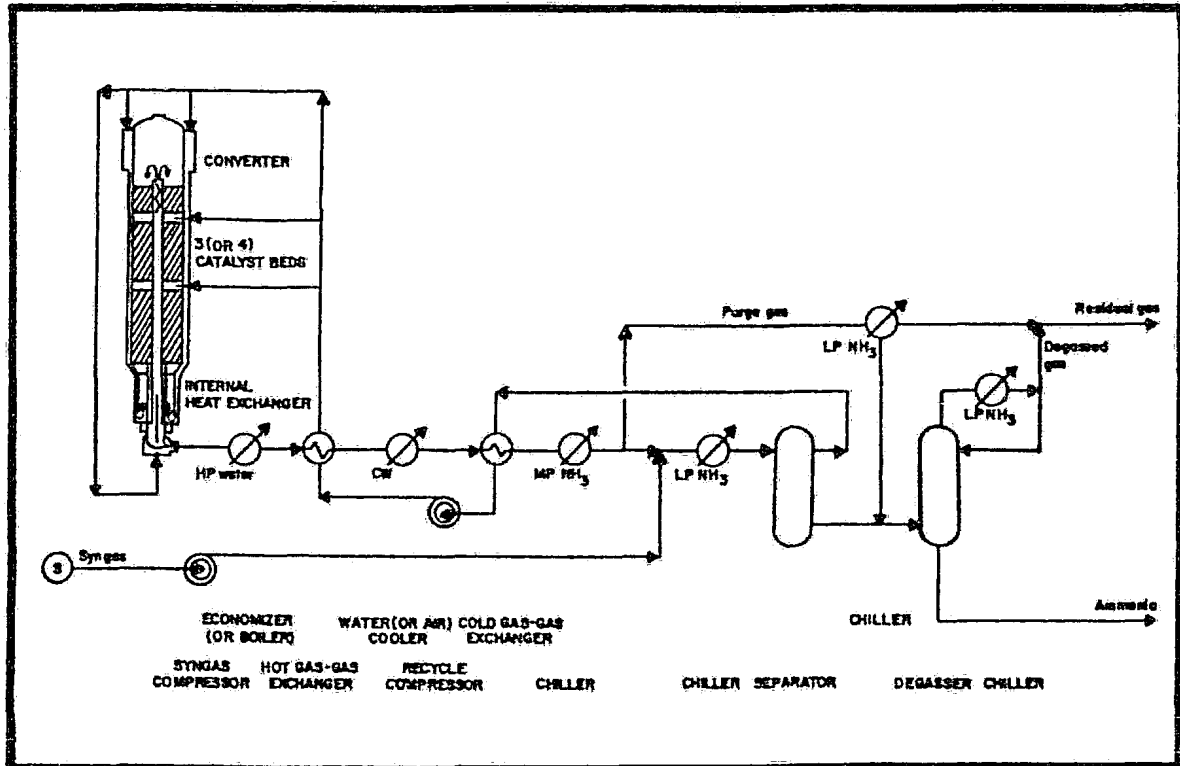
Ciclo: El gas de "Make up" entra al ciclo antes del último "CHILLER". En la descarga del compresor de recirculación al ciclo, el gas que no reaccionó sale del intercambiador gas frío-gas que entra al intercambiador gas caliente-gas donde es prealentaado a contracorriente por el gas reactante a la salida del economizador antes de entrar al convertidor a aprox.  $190^{\circ}\text{C}$  ( $150-230^{\circ}\text{C}$ ).

A la salida del convertidor a aprox.  $370^{\circ}\text{C}$ . ( $360-410^{\circ}\text{C}$ ) el gas reactante pase sucesivamente a través de: Economizador (BOILER), intercambiador gas caliente-gas, enfriador - con agua ó con aire, intercambiador gas frío-gas (donde el Amoníaco producido empieza a condensar) CHILLERS de Amoníaco de media y baja presión de vaporización (donde el Amoníaco - producido es condensado) y el separador.

Si se necesita, una purga de gas permanente para el control de inertes en el ciclo es instalada inmediatamente - antes de la entrada del gas de "Make up."

Después de pasar a través del CHILLER de Amoníaco a baja presión, donde la mayor porción del Amoníaco contenido es condensado y enviado a producción, el gas de venteo es generalmente quemado.

En la misma manera, la corriente del degasificador - pasa a través de otro CHILLER de Amoníaco a baja presión antes de ser adicionado a la corriente de gas de purga



# AMONIACO - GRANDE PAROISSE

FIG. No. 4.33

AMONIACO

Tecnología; HALFOR TUPSOE A/S

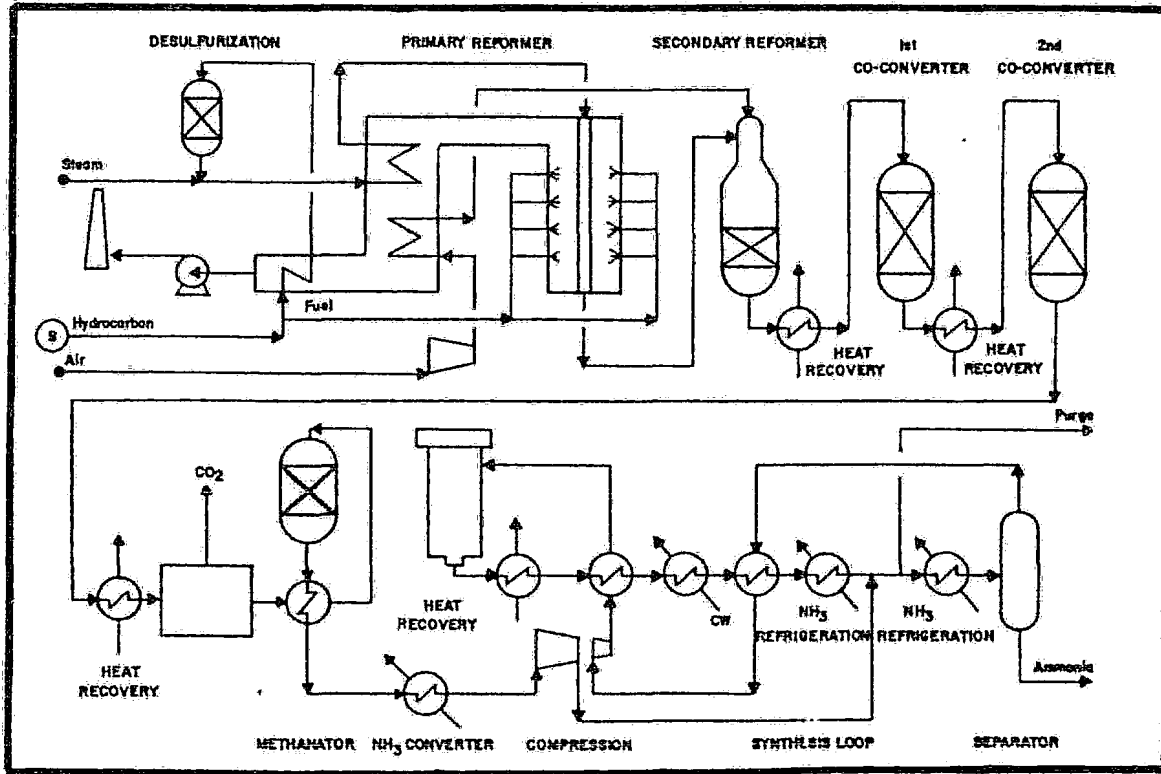
Aplicación: Un proceso con bajo consumo de energía para la manufactura de Amoníaco anhidro a partir de alimentaciones de hidrocarburos gaseosos, líquidos ó sólidos.

Descripción (Alimentación gaseosa y líquido con puntos de ebullición por debajo de  $240^{\circ}\text{C}$ . ( $464^{\circ}\text{F}$ )). La principal característica del proceso es la desulfurización de la alimentación por acción de óxido de Zinc a aproximadamente  $400^{\circ}\text{C}$  ( $750^{\circ}\text{F}$ ). En caso de que la alimentación contenga compuestos refractarios sulfurados, un paso de hidrogenación es instalado en la corriente superior del recipiente con óxido de zinc. La Reformación de la alimentación es llevada a cabo en dos etapas: una Reformación Primaria en un horno tubular y una Reformación Secundaria Autotérmica. El horno tubular es del tipo a fuego directo con quemadores en las paredes de radiación situados en varias salidas. El contenido del calor sensible en el gas de salida del Reformador Secundario es utilizado para la generación de vapor de alta presión. En un calentador y para precalentamiento del Agua de Alimentación del calentador (BFW) a alta presión. La conversión de CO del gas reformado toma lugar en dos etapas. La primera etapa de conversión es operada a aprox.  $230^{\circ}\text{C}$  ( $446^{\circ}\text{F}$ ) a la entrada y contiene un catalizador de Cu. La segunda etapa del convertidor es operada a aprox.  $180^{\circ}\text{C}$  ( $356^{\circ}\text{F}$ ) a la entrada y contiene un catalizador de Cobre de nuevo desarrollo con alta actividad con un catalizador de transferencia de baja temperatura.

El calor de reacción es utilizado para el precalentamiento a alta presión del agua de alimentación al calentador.  $\text{CO}_2$  eliminado es basado en la absorción de  $\text{CO}_2$  por medio de absorción física, para lo cual no se requiere de regeneración de calor. Metanación para eliminación del contenido residual de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  en el gas. Síntesis de Amoníaco basada en el convertidor Topsøe S-200 de flujo radial.

La presión del ciclo está en el rango de 140-270  $\text{kg/cm}^2\text{g}$  (2000-3850 psig) dependiendo de las temperaturas del agua de enfriamiento y selección del compresor.

Aplicación de Hidrocarburos líquidos y sólidos pesados: El aceite combustible pesado ó Carbón son convertidos a gas de síntesis vía gasificación, conversión- $\text{CO}$  utilizando el catalizador de alta actividad SSK inventado por la Exxon y desarrollado para aplicación comercial por Topsøe, la eliminación de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  es empleando un proceso de absorción física y por Metanación. El gas de síntesis es enviado al ciclo de síntesis de Amoníaco Topsøe descrito anteriormente.



**AMONIACO-HALDOR TOPSOE A/S**

FIG. No. 4.34



SERVICIOS AUXILIARES

POR TON. NET. DE AMONIACO.

	GAS NATURAL	COMBUSTIBLE PESADO
Alimentación y Combustible, Kcalx10 <sup>6</sup>	7.0	8.5
Vapor, tons.	0.0	0.0
Agua de enfriamiento, m <sup>3</sup>	270.0	312.0
Energía Eléctrica, Kw-hr	9.0	48.0

AMONIACO

Tecnología: UHDE GMBH

Aplicación: Un proceso con bajo consumo de energía para la manufactura de Amoniaco Anhidro a partir de hidrocarburos gaseosos.

Descripción: El concepto de baja energía está basado en la experiencia de operación obtenida en plantas construídas en Europa en la pasada década. El concepto integra los siguientes elementos:

Aplicación de un proceso con turbina de gas integrada. El compresor de aire de proceso es accionado por la turbina de gas; los gases calientes de desperdicio recargados por la turbina son utilizados como aire de combustión en el reformador primario.

Combinación generador de vapor/sobrecalentador en el proceso del gas de reformador secundario.

Pre calentamiento del aire de combustión de la turbina en el banco de convección del Reformador Primario.

Alta presión de reformación de aprox. 595 psig. comparada con 478 psig. de las plantas convencionales con el mismo tiempo de vida esperado de los tubos.

Aplicación de un sistema de eliminación física de  $\text{CO}_2$  (Selexol), regenerado principalmente por elevación de presión y no por calor.

Aplicación de una unidad de refrigeración tipo ab-

sorción.

La unidad opera con el calor de la corriente de proceso de convertidor LT. El servicio de refrigeración cubre los requerimientos de eliminación de  $\text{CO}_2$ , la síntesis de Amoníaco y el enfriamiento del Amoníaco producido a  $-33^\circ\text{C}$ .

Síntesis de Amoníaco a baja presión (2755 psig).

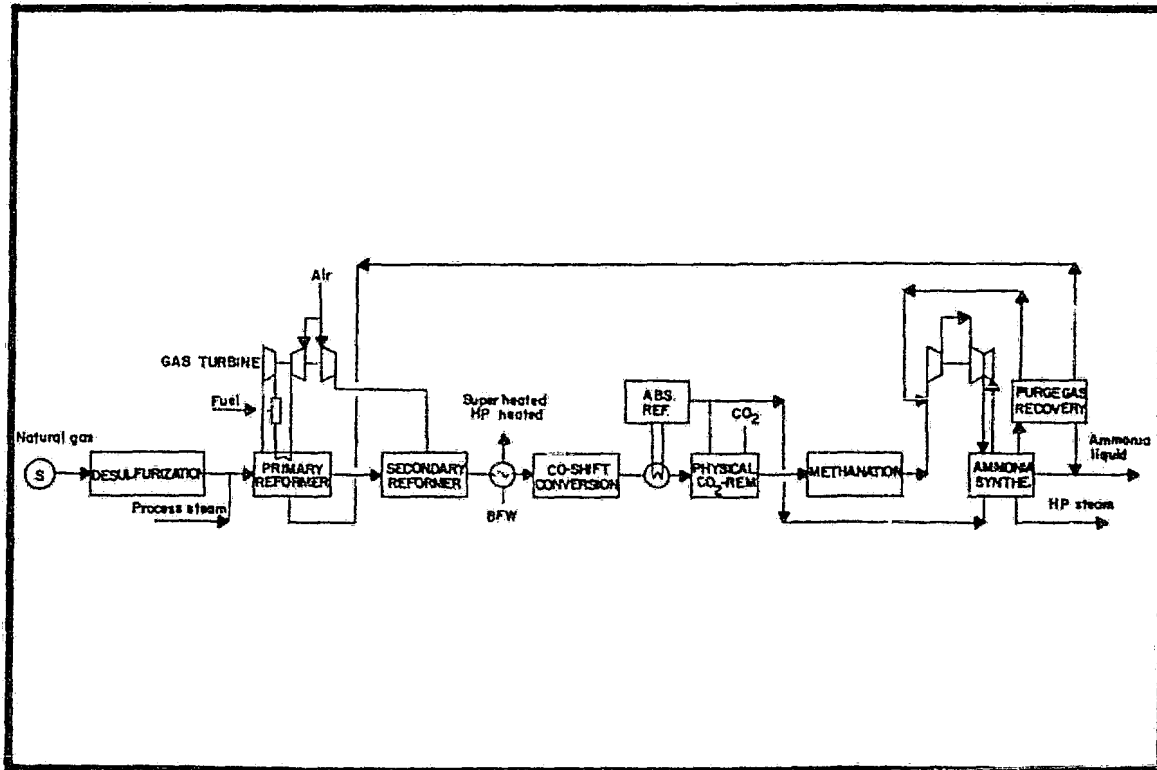
Esta presión puede lograrse con uso de un compresor de solamente dos cubiertas.

Enfriamiento indirecto del reactor de síntesis. Las tres camas del reactor tienen intercambio de calor indirecto entre ellas. La concentración de Amoníaco puede ser incrementada a 25% a la salida del reactor resultando en un correspondiente decremento de la cantidad del gas recirculado.

Calentador de vapor de alta presión en el ciclo de síntesis, combinado con el enfriador indirecto del reactor de síntesis.

Unidad de recuperación del gas purgado. Esto puede ser considerado por separado y parte independiente. También puede ser adicionado a plantas existentes.

Una planta, con incorporación de las características aquí descritas tiene un consumo específico de energía menor de 25 MMBTU/STON, basado en una presión a la entrada de 218-psig para la alimentación y la producción de Amoníaco líquido a  $-33^\circ\text{C}$ .



AMONIACO-UHDE GMBH

FIG. No. 4.35

BENCENOEspecificaciones:

1) Especificaciones (American Chemical Society) ACS para Benceno grado Reagent.

Rango de Ebullición, l a 95 ml.	No mayor que 0.5°C
Punto de Congelamiento	No menor de 5.2°C
Residuos después de evaporación	No mayor que 0.001%
Sustancias oscuras por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pasar a Análisis
Tiofeno	Pasar a Análisis
Compuestos de Azufre	No mayor a 0.005%
Agua	No mayor que 0.05%

2) Especificación para grados comerciales.

Especificación	GRADO NITRACION	GRADO INDUSTRIAL
Gravedad específica, 15.56/15.50°C	.8820-.8860	0.875-0.886
Color (ASIM)	No oscura en sol. de .003 gr Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> en 1 lt H <sub>2</sub> O	
Rango de Destilación (760 mmHg)	No mayor que 1°C incluyendo 80.1°C	No mayor que 2°C incluyendo 80.1°C
Punto de Solidificación	No menor que 4.85°C	
Acidez	Evidencia: Negativa.	
Compuestos de Azufre	Libre de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y SO <sub>2</sub>	Total de S no mayor a 0.4

	BENCENO (TONELADAS)				
	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	74,481	78,813	70,535	79,284	76,505
IMPORTACION	21,482	13,766	19,900	14,470	21,055
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	95,963	92,579	90,435	93,754	97,510
CRECIMIENTO C.A. %	9.6	3.5	2.3	3.7	4.0
CAPAC. INSTALADA	118,600	118,600	124,250	124,250	124,250

NOTAS: (1) Existen Proyectos de PEMEX por: 299,000 T/A, En construcción  
299,000 T/A, Planeación

(2) No se consigna la información de Altos Hornos de México e Industrial Minera México para este cuadro.

La producción de estas dos Empresas representa el 6% aproximadamente del volumen Total que se indica.

(3) Las cifras de capacidad instalada se refiere a capacidad nominal de PEMEX.

(4) El 95% de Producción de PEMEX es para autoconsumo

(5) Productores: ALTOS HORNOS DE MEXICO, S.A.  
INDUSTRIAL MINERA MEXICO, S.A.  
PEMEX

Cuadro 4.16

CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

BENCENO	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
anhídrido maleico	7,523	8,137	8,831	9,481	10,174	10,913	11,700	12,536
B.H.C.	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
ciclohexano	56,693	101,333	149,693	157,133	168,293	168,293	168,293	168,293
clorobenceno	3,335	3,335	3,335	3,335	3,335	3,335	3,335	3,335
cumeno	19,460	22,240	25,020	56,990	61,160	65,330	69,500	69,500
o y p-diclorobencenos	3,593	3,967	4,377	4,761	5,176	5,626	6,112	6,638
etilbenceno	135,419	149,744	164,069	239,514	278,669	292,994	307,319	307,319
dodecilbenceno	20,206	30,528	34,374	36,145	37,916	43,229	50,060	53,855
nitrobenceno	4,613	21,252	27,113	29,469	31,872	35,893	39,504	41,218
uso solvente y otros usos	2,199	2,082	1,972	1,889	1,810	1,734	1,661	1,591
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>253,527</b>	<b>343,618</b>	<b>419,784</b>	<b>539,717</b>	<b>599,405</b>	<b>628,347</b>	<b>658,484</b>	<b>665,285</b>
<b>OFERTA</b>								
Producción								
Complejo Aromáticos I (47,600 T/A)								
Minatitlán	47,000	47,000	47,000	47,000	47,000	47,000	47,000	47,000
Planta Hydeal (71,000 T/A)								
Minatitlán	50,000	55,000	60,000	65,000	70,000	70,000	70,000	70,000
Complejo Aromáticos II (146,000 T/A)								
La Cangrejera	116,800	131,400	146,000	146,000	146,000	146,000	146,000	146,000
Planta Benceno (100,000 T/A)								
La Cangrejera	80,000	90,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Planta de Xilenos (49,000 T/A)								
La Cangrejera	39,200	44,100	49,000	49,000	49,000	49,000	49,000	49,000
Complejo Aromáticos III (146,000 T/A)								
Laguna del Ostión	-	-	-	102,200	116,800	131,400	146,000	146,000
Planta de Xilenos (49,000 T/A)								
Laguna del Ostión	-	-	-	34,300	39,200	44,100	49,000	49,000
Planta de Benceno (100,000 T/A)								
Laguna del Ostión	-	-	-	-	70,000	80,000	90,000	100,000
<b>PRODUCCION TOTAL</b>	<b>333,000</b>	<b>367,500</b>	<b>402,000</b>	<b>543,500</b>	<b>638,000</b>	<b>667,500</b>	<b>697,000</b>	<b>707,000</b>
Déficit	-	-	17,784	-	-	-	-	-
Excedente	79,473	23,882	-	3,783	38,595	39,153	38,516	41,715

BENCENOMaterias Primas:

GAS LIQUADO

TOLUENO

El abastecimiento de estos Hidrocarburos ha sido satisfactorio, ya que se dispone de cantidades suficientes. En el complejo de La Cangrejera Ver. Se tiene en fase de construcción la Planta de Hidroalquilación de Tolueno con capacidad de 100,000 T/A con fecha programada de inicio de operación para Julio de 1982 (Ver cuadro No. 4.48 ). También en el mismo complejo se tiene en fase de construcción la Planta para producción de Gas licuado de Petróleo con capacidad de 10,000 BDC.



BENCENO

## REACCION.

La HIDRODEALQUILACION puede usarse para convertir el Tolueno y los Xilenos a Benceno y convertir los Metil Naftaleno a Naftalenos.

Se han desarrollado diversos procesos que permiten reformar una corriente aromática obtenida del cracking catalítico; dentro de las sustancias a reformarse se incluye el Tolueno, Xileno y alquil-bencenos. Las reacciones se efectúan a temperaturas de 1000 a 1400<sup>0</sup>F y presiones hasta de 1000 psig, en presencia de Hidrógeno. Se obtiene una conversión de 60 a 90% de los aromáticos alquílicos, al compuesto aromático más cercano, lográndose éste rendimiento en cada paso del proceso, y se han desarrollado procesos catalíticos y no catalíticos. Si bien el tipo de catalizador que se emplea comercialmente para la dealquilación no se ha dado a conocer, se conoce que éste tipo de reacciones se cataliza por catalizadores ácidos. Las patentes indican que el catalizador es probablemente Alúmina-Sílica ó Alúmina Cromita, que puede estar activada con pequeñas cantidades de cloruro.

Si la dealquilación se efectúa térmicamente sin usar un catalizador y en ausencia de Hidrógeno, la dealquilación es una reacción homogénea de primer orden que tiene una energía de activación de 77500 cal/mol para la eliminación de un grupo metílico del anillo bencénico. Los productos son bastante complejos, incluyendo cantidades importantes de moléculas más ligeras y más pesadas. La dealquilación térmica en -

presencia de Hidrógeno pero sin emplear catalizador también es una reacción de primer orden, pero tiene una energía de activación del orden de 50000. Aquí los pasos controlantes parecen ser la disociación de la molécula de Hidrógeno, lo cual implicaría una energía de activación de 54000. Si la dealquilación se lleva a efecto catalíticamente en presencia de Hidrógeno, las ecuaciones de velocidad para Tolueno, Xilenos y Metil Naftalenos tienen la misma forma. Son de primer orden con respecto al aromático y de medio orden con respecto al Hidrógeno.

La energía de activación para la eliminación de un grupo metílico en cada caso es igual a 35400 calorías. Así el Xileno primero se dealquiliza a Tolueno y después éste a Benceno; el Etil Benceno se dealquiliza directamente a Benceno.

#### Termodinámica.

Todas las reacciones de dealquilación son exotérmicas desplazándose el equilibrio a la derecha por las temperaturas usadas comercialmente.

La reacción no se afecta con la presión si los gases son ideales. En la dealquilación del Tolueno se tiene que:



Por ejemplo, en el proceso Hodry Detol, se ha reportado que la conversión de Tolueno a Benceno es del orden de 96%.

La pureza del Benceno es alrededor de 99.5%  $C_6H_6$  con únicamente 0.2 ppm de Tiofeno. Se han observado sólo cantidades de equilibrio (0.01 a 0.05 mol %) de Ciclohexano en el Benceno producido. Hay alguna condensación de Benceno a Difenil y alguna formación de coque, aún cuando éste se inhibe por la presencia de Hidrógeno. El catalizador dura aproximadamente un año antes de regenerarse.

BENCENO

Tecnología: AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (DETOL)

Aplicación: Producción de Benceno de alta pureza y aromáticos pesados a partir de Tolueno y/ó Xilenos y/ó  $C_9$ 's y aromáticos pesados. El producto principal es Benceno de alta pureza el cual cumple con todas las pruebas normales de calidad y tiene un punto de congelación de aprox.  $5.5^{\circ}C$ .

Descripción: La alimentación (Tolueno y/ó Xilenos—y/ó  $C_9$  mas aromáticos ), junto con Hidrógeno contenido en una corriente gaseosa, es calentada a una presión específica requerida a la temperatura de reacción y pasade sobre un catalizador de dealquilación. El efluente del reactor es enfriado por un cambiador de calor. Benceno y Tolueno no convertido y/ó Xilenos y aromáticos pesados son condensados, —siendo el flujo enviado a un tanque flash a alta presión —donde la mayor parte de los materiales por debajo del punto de ebullición del Benceno son separados como gases.

El líquido condensado que consiste de Benceno, Tolueno y/ó Xileno y aromáticos pesados es bombeado al estabilizador. Hidrógeno disuelto, Acido Sulfhídrico e hidrocarburos ligeros no eliminados en el tanque flash son separados. Cuando el Benceno debe contener especificaciones en cuanto a color se refiere.

Los fondos del estabilizador son pasados a través de un lecho fijo de arcilla tratada. El líquido aromático —tratado con arcilla es entonces destilado en un fraccionador de Benceno para producir el Benceno de especificación requerida.

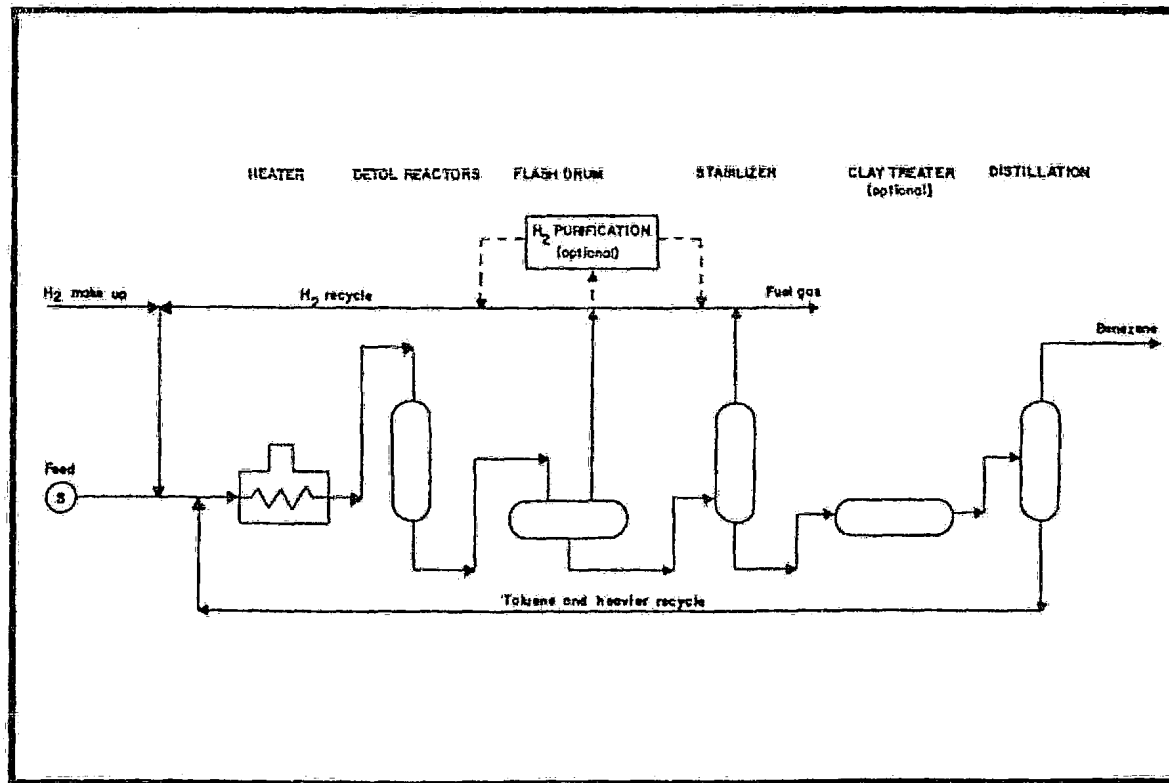
El Tolueno no convertido y/ó Xilenos y aromáticos pesados son recirculados a través del catalizador a la alimentación.

Dependiendo de la cantidad y pureza del Hidrógeno -- disponible (make up), tal vez sería deseable incluir un paso de concentración de Hidrógeno para tratar la porción de vapores provenientes del tanque flash, como se muestra en el diagrama de flujo. Esto mantiene el Hidrógeno deseado a presión parcial en el sistema a la vez que se reserva Hidrógeno.

Una unidad criogénica de purificación de Hidrógeno-- puede ser utilizada.

Rendimientos: El rendimiento de Benceno en el efluente del reactor es de 99.0% mol de Tolueno ó aromáticos pesados de carga. Un balance de materia típico es como el que se muestra a continuación:

COMPONENTE, % PESO	DETOL ALIMENTACION	MAKE-UP		BENCENO PRODUCTO
		H <sub>2</sub> GAS	GAS COMUST.	
H <sub>2</sub>	-	19.9	0.9	-
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	-	60.8	98.7	-
C <sub>5</sub> 's	-	6.9	0.4	-
C <sub>6</sub> -C <sub>9</sub> NA	3.2	12.4	-	.02
BENCENO	-	-	-	99.97
TOLUENO	47.3	-	-	.01
C <sub>8</sub> +A	49.5	-	-	-
TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0
Lb/Lb CARGA	1.0	0.199	0.441	0.753



235

**BENCENO**-AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

FIG. NO. 4.36

## BENCENO

### Requerimientos de Servicios Auxiliares

#### Requerimientos típicos por bbl de alimentación

Electricidad, Kw/hr	5.8
Combustible, MFTU	0.31 *
Agua de enfriamiento, gal.	450
Vapor, lbs.	14.4

\* No toma en cuenta las corrientes de gas de venteo

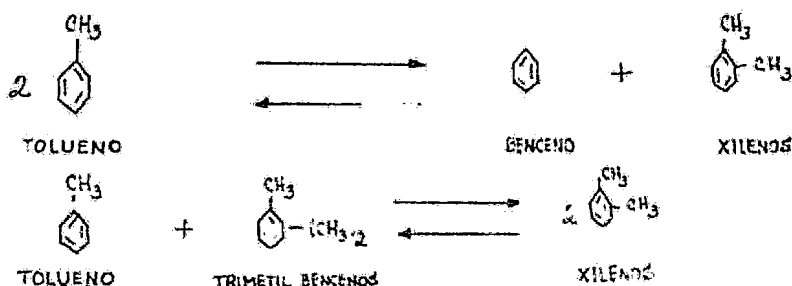
REACTIVO

Tecnología: TORAY INDUSTRIES INC.

UCR PRODUCTS DIVISION, UCR INC.

Aplicación: Un Proceso para la transformación de Metilincenso, Tolueno, y Isopreno  $C_5$ , al Benzeno, para la producción de Benzeno y Xileno.

Las reacciones principales son:



Características: Tolueno y Trimetilbenzeno reaccionan con  $C_5$  en la base controlada de catálisis.

Productos: Benzeno de alta calidad (Típico punto de ebullición de 5.45° de punto de ebullición de 100°C) y Xileno (Típicamente con menos de 1000 pp. de impurezas aromáticas). Los Xilenos como productos secundarios contienen de 10 a 15% de Metilbenzenos.

Descripción: La actividad del catalizador puede ser observada de acuerdo al tiempo de vida del catalizador. El sistema catalítico puede ser utilizado y reciclado, tiene actividad estable, es totalmente regenerable y se le regenera una vez tenga una vida máxima de 20 horas.

Los características del proceso son:



(1) La relación mol de Xilenos y Benceno es ajustable por variación de la composición en la Alimentación a partir del Tolueno a lo largo de combinaciones de Tolueno y Aromáticos  $C_9$ .

(2) Las condiciones de operación son más moderadas que en el proceso convencional de Hidrodealquilación.

(3) El consumo de Hidrógeno es muy bajo.

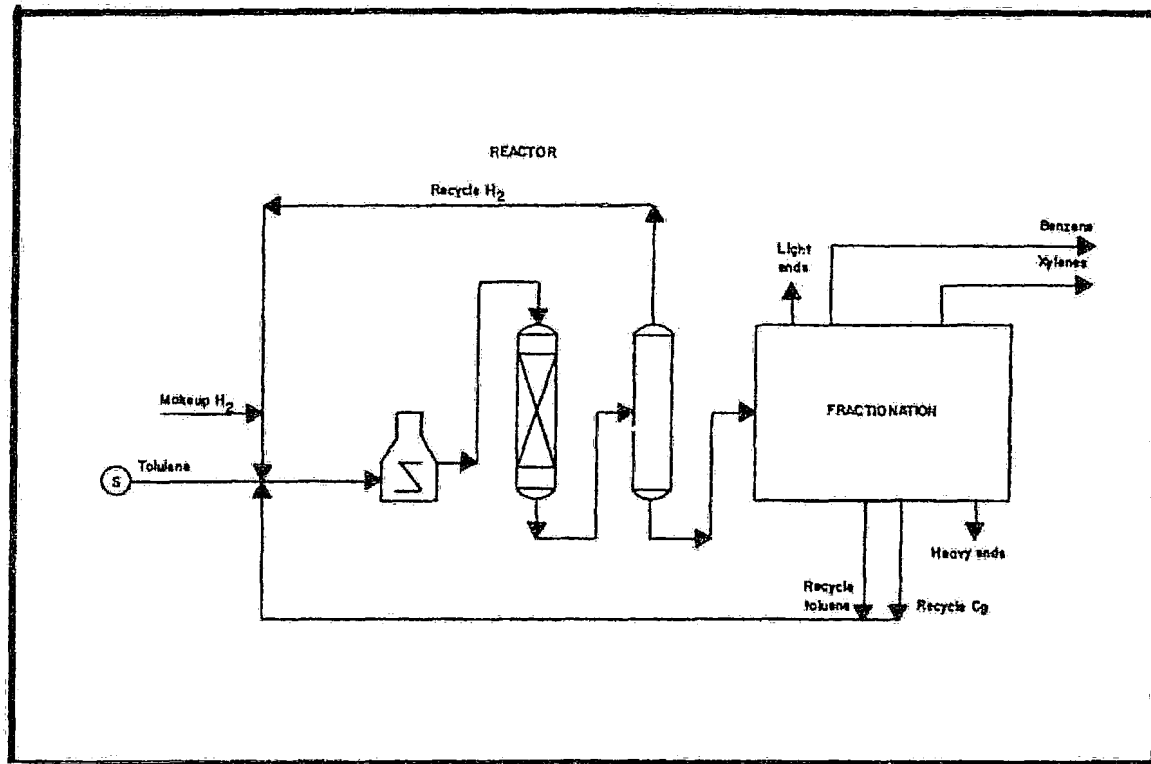
(4) Los productos son esencialmente libres de compuestos no Aromáticos.

Condiciones de operación: Moderadas. Equipo y materias de construcción convencionales son empleados en la planta.

Rendimientos: Con Tolueno como alimentación, la selectividad global es aproximadamente 97% del valor teórico.

A continuación se presenta una estructura de rendimiento típico para una operación Toray con mezcla de  $C_9$ 's en la corriente de alimentación.

<u>ALIMENTACION</u>	<u>UNIDADES EN PESO</u>
Tolueno	48.9
$C_9$ 's	51.1
<u>PRODUCTOS</u>	
Benceno	20.9
Etilbenceno	2.2
o-Xileno	14.1
m-Xileno	34.6
p-Xileno	15.3



247

**BENCENO**—TORAY INDUSTRIES INC. UOP PROCESS DIVISION, UOP INC.

FIG. No. 4.37

CUMENOEspecificaciones:

Requerimiento	Prueba	Valor
Grav. Específica	ASTM D 891	0.864 min 0.867 max
Color Acido	ASTM 848	2 max
Color	ASTM D 1209	15 max
Compuesto de Azufre, ppm		2 max
Productos		
Cumeno, %	Cromatografía en Fase Gas.	99.75 +
Butilbencenos, ppm	Cromatografía F.G.	500 max
n-Propilbencenos, ppm	Cromatografía F.G.	1,000 max
Etilbenceno, ppm	Cromatografía F.G.	1,000 max

Las especificaciones mostradas aquí no son estandarizadas. Los valores indicados pueden considerarse normales, pero pueden diferir considerablemente, dependiendo de los requerimientos del usuario.

	CIMENTO (TONELADAS)				
	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	-----	-----	-----	-----	1,627
IMPORTACION	15,77.6	25,400	32,577	25,489	29,165
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	15,776.6	25,400	32,571	25,489	39,792
CRECIMIENTO C.A. %	5.9	60.9	28.2	21.7	20.8
CAPAC. INSTALADA	-----	-----	-----	-----	40,000

NOTAS: (1) Existen Proyectos para producir 60,000 T/A Status: Planeación.

(2) Productor: FENYX

Cuadro 4.18

CUMENO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>CONSUMO</u>								
En la elaboración de:								
fenol	43,307	47,830	53,275	58,083	61,835	69,479	74,858	80,830
<u>OFERTA</u>								
Producción								
Planta I (40,000 T/A) La Gangrejera	28,000	32,000	36,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000
Planta II (60,000 T/A) L. del Ostión	-	-	-	42,000	48,000	54,000	60,000	60,000
Producción total	28,000	32,000	36,000	82,000	88,000	94,000	100,000	100,000
Déficit	15,307	15,830	17,275	-	-	-	-	-
Excedente	-	-	-	23,917	26,165	24,521	25,142	19,170

213

Cuadro 4.19

CUMENOMaterias Primas:

GAS

BENCENO

PROPILENO

## Disponibilidad:

El abastecimiento de Gas Licuado ha sido satisfactorio. En el complejo de La Sangrejera Ver. se tiene en fase de construcción la Planta para producción de Gas Licuado de Petróleo con capacidad de 10,000 BDC.

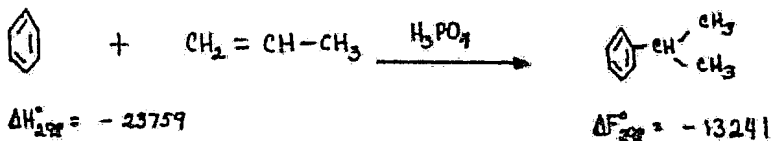
En cuanto a Benceno se refiere Ver cuadros 4.37 referente al consumo de Benceno en la elaboración de Cumeno así como el Programa de Producción de Benceno.

El abastecimiento de Propileno aún no ha sido satisfactorio según registra la Demanda. Se espera tener un excedente para el período 83-85 con las Plantas catalíticas operando al 100 % de su capacidad que iniciaron su producción en 1978 y -- 1980 (Ver cuadros Nos. 4.41 y 4.42 )

CUMENO

## REACCION:

El Cumeno se produce por alquilación del Benceno — con Propileno ya sea en fase vapor ó fase líquida de acuerdo con la reacción:



La alquilación procede mucho más fácil que en el caso del Etileno. Los catalizadores que pueden usarse incluyen al Acido sulfúrico, Cloruro de Aluminio y Acido fosfórico.

CUMENO

## Separación:

El proceso para obtención del Cumeno consiste en una mezcla de Benceno y Propileno a 400 hasta 600° F y 400 a 900 psig. se pasa sobre un catalizador, empleando un enfriamiento rápido del Benceno entre los diferentes pasos del Reactor. El efluente del reactor se enfría, se fracciona para eliminar residuos de C<sub>3</sub>, de nuevo se destila para eliminar Benceno y se fracciona nuevamente para obtener el Cumeno y los fondos que están formados sobre todo de Poliisopropil bencenos. El rendimiento de Cumeno es más o menos del 95% en base al Benceno consumido.



CLORURO DE VINILOEspecificaciones:

Propiedad	Tipo I	Tipo II
Resistencia a la Tensión, psi	7000	5,000
Resistencia a la flexión, psi	11,000	8,500
Modulo de Flexión a la Elasticidad, psi	400,000	300,000
Resistencia al impacto	0.5	3.0
Dureza Rockwell, R. escala	110	100

CLORURO DE VINILO  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	55,745	55,754	55,701	62,470	56,899
IMPORTACION	18,945	56,887	62,835	58,779	84,331
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	74,690	112,641	118,536	151,349	141,230
CRECIMIENTO C.A. %	5.3	50.8	5.2	27.6	6.6
CAPAC. INSTALADA	70,000	70,000	70,000	70,000	70,000

NOTAS: (1) Existen Proyectos por: 300,000 T/A Status: Planificación.

(2) Las cifras de capacidad instalada se refieren a capacidad nominal.

(3) Productor: PTFEX.

Cuadro 4.20

CLORURO DE VINILO  
 CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>CONSUMO</u>								
En la elaboración de:								
policloruro de vinilo	224,560	271,651	311,298	342,045	376,480	415,048	458,244	506,624
copolímero de acetato y cloruro de vinilo	16,691	19,251	22,406	25,095	28,106	31,479	35,256	39,487
CONSUMO TOTAL	241,251	290,902	333,704	367,140	404,586	446,527	493,500	546,111
<u>OFERTA</u>								
Producción								
Planta I	-	-	-	-	-	-	-	-
Planta II (70,000 T/A) Pajaritos	62,000	62,000	62,000	62,000	62,000	62,000	62,000	62,000
Planta III (200,000 T/A) Pajaritos	160,000	180,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000
Planta IV (300,000 T/A) L. del Ostión	-	-	-	105,140	240,000	270,000	300,000	300,000
Producción Total	222,000	242,000	262,000	367,140	502,000	532,000	562,000	562,000
Déficit	19,251	48,902	71,704	-	-	-	-	-
Excedente	-	-	-	104,860	97,414	85,473	68,500	15,889

249

Cuadro 4.21

CLORURO DE VINILOMaterias Primas:

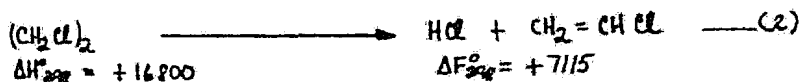
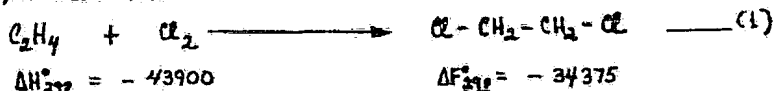
## ETILENO

## Disponibilidad:

El abastecimiento de este Hidrocarburo fue satisfactorio hasta el año de 1980. Considerando el inicio de operación de la Planta de 182,000 T/A por parte de PETEX en 1978.- A partir de 1981 se tuvo que recurrir a la importación. Se espera un déficit para 1983 y 1984 el cual será cubierto por la Planta Etileno VI, actualmente en fase de construcción y que entrará en operación en Julio de 1985, disponiendo de un excedente a partir de este año. (Ver cuadros Nos. 4.23 y 4.24)

CLOPURO DE VINILO

REACCION/SEPARACION



La adición del Cloruro al Etileno es altamente exotérmica. Para evitar la sustitución, la reacción por lo general se efectúa en fase líquida a temperaturas menores de 100° F. Los Cloruros metálicos, tales como el FeCl<sub>3</sub> son catalizadores de ésta reacción. La reacción normalmente se efectúa usando una solución de 0.1 a 0.5% de FeCl<sub>3</sub> en Dicloruro de Etileno líquido a presiones de 20 a 75 psig. El Cloro y el Etileno se pasan a la solución, y el producto se separa mediante destilación.

El rendimiento de 1,2,-Dicloroetano es 96 a 98%.

La deshidroclorinación del Dicloruro de Etileno puede lograrse calentando el material con una solución de cal u otro cáustico, para separar la molécula de HCl. Sin embargo, comercialmente, el Cloruro de Vinilo se produce mediante pirólisis térmica en un horno tubular a temperaturas de 600 a 1000° F y a presiones cercanas a la atmosférica ó un poco superior a ella. La reacción normalmente no requiere catalizadores, sin bien algunos, como los cloruros metálicos, han sido descritos en la Literatura de patentes. Los gases de salida del horno se enfrían rápidamente con Dicloruro de Etileno líquido, separándose el Cloruro de vinilo por destilación — y se recircula el Dicloruro de Etileno. Si bien se han alcanzado conversiones del 90%, normalmente se prefieren menores—

conversiones para reducir las reacciones secundarias. Las condiciones de pirólisis deben controlarse cuidadosamente, ya que altas temperaturas, bajas presiones ó la presencia de gases diluyentes pueden causar la pérdida de otra molécula de HCl produciendo Acetileno.

Algunas plantas operan procesos combinados basados en Acetileno y Etileno, en los cuales el Acido clorhídrico de la Ec. (2) sirve como materia prima para que a partir de Acetileno:



De manera que la reacción total es:



Dependiendo de la proyección del mercado en cuanto al Acido clorhídrico que se obtiene como subproducto, éste proceso es susceptible a la operación de dos plantas pequeñas con diferentes procesos.

Otro proceso basado en el Etileno, usa la Oxidación para utilizar el Acido clorhídrico del subproducto. En éste proceso, el Cloruro de Vinilo se produce en la forma convencional de acuerdo con las Ecs. (1) y (2). Sin embargo el HCl formado reacciona con el Etileno de acuerdo a la siguiente Ecuación:



Esta reacción se efectúa en fase vapor a temperatura y presión "Moderada" usando un catalizador. De lo informe

ción de patentes el catalizador consiste de  $\text{CuCl}_2$  sostenido en Alúmina o Tierra diatomácea, la que contiene 10% de Cu - activada con KCl. Se usan temperaturas de 320 a 600<sup>o</sup>F y los rendimientos son de 95% basados en Etileno según se reporta.

El efluente del reactor se refrigera, la capa acuosa que contiene pequeñas cantidades de Acido clorhídrico -- sin reaccionar se separa por decantación y la capa de Dicloruro de Etileno se lava con sosa cáustica y luego se purifica por destilación.

### CLORURO DE VINILO

Tecnología: MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.

Aplicación: Un proceso para la producción del monómero de Cloruro de Vinilo (MCV) a partir de Etileno y Cloro.

Descripción: El MCV es producido por cracking térmico de Dicloruro de Etileno (DCE) y la planta de MCV consiste principalmente de las siguientes secciones:

Clorinación Directa

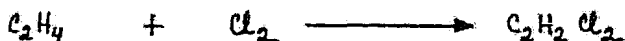
Oxiclorinación

Purificación DCE

Cracking DCE

Purificación MCV

En la sección de Clorinación Directa, Etileno y Cloro son alimentados al reactor donde la siguiente Reacción toma lugar en fase líquida del DCE a su punto de ebullición:



El producto DCE de esta sección es secado sin Cloro y catalizador debido a la Tecnología que involucra el punto de ebullición. Además no hay Agua de desperdicio producida en esta sección.

En la Sección de Oxiclorinación, el exceso de Etileno y Oxígeno son totalmente recirculados durante el ciclo de reacción.

La alimentación fresca de Etileno, Acido clorhídrico y Oxígeno son mezclados con el gas de recirculación, y entonces introducidos al reactor, donde la siguiente reacción to-



ma lugar en un catalizador fluidizado de alta calidad:



El calor de reacción es eliminado por circulación de Agua caliente, el cual es recuperado como vapor para la purificación de DCE. La mezcla de reacción es enfriada, y DCE y el Agua producidos son condensados. El DCE es fácilmente separado del Agua por decantación y enviado al deshidratador - después del tratamiento químico. La Tecnología empleada para la recirculación total del gas resulta en una utilización máxima de las materias primas así como la eliminación de problema de contaminación de Aire.

El DCE deshidratado es combinado con el DCE seco de la sección de clorinación directa, y entonces enviada a la sección de purificación de DCE donde pequeñas cantidades de impurezas ligeras y pesadas son separadas.

En la sección de cracking de DCE, el DCE purificado es desintegrado a HCV y HCl bajo condiciones de alta temperatura y presión.



Los efluentes calientes del horno de desintegración de DCE son enfriados como se muestra en el diagrama.

En la sección de purificación de HCV, las corrientes gaseosas y líquidas son enviadas a la columna de HCl donde éste es separado y regresado a la sección de Ciclorinación-

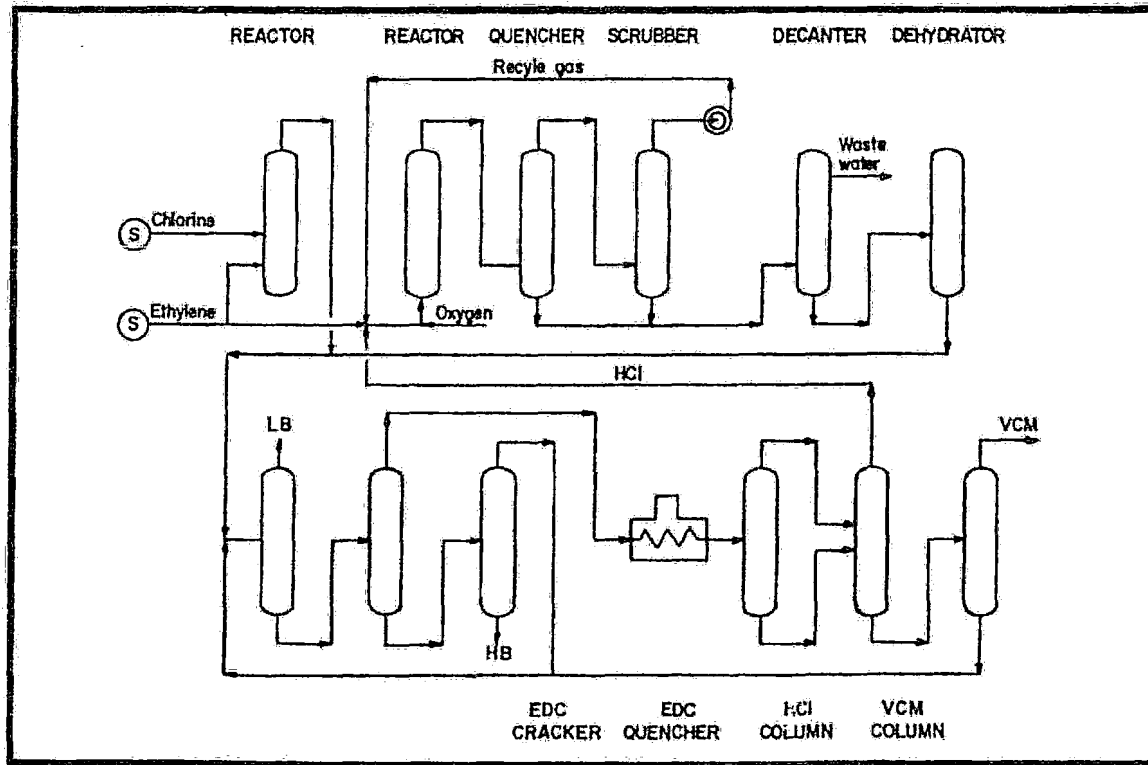
El DCE es separado en la columna de HCV y recircula-

do a la sección de purificación de DCE. MCV es finalmente se  
cado con sosa cáustica.

Rendimientos: Basados en 100 Kg. de MCV, aproximada-  
mente 47 Kg. de Etileno, 59 Kg. de Cloro y 14 Kg. de Oxígeno  
son consumidos.

Calidad del Producto:

Cloruro de Vinilo	min. 99.94% en peso
Acido clorhídrico	Trazas
Metales	0.02 ppm
Acetileno	0.08 ppm
Butadieno	2.92 ppm
Cloruro de Metilo	19.42 ppm



COLORUO DE VINILO - MITSUI TOASTU CHEMICALS, INC.

ETILBENCENOEspecificaciones:

Prueba	Rango de valores	Método
Etilbenceno, % peso	99.5-99.9	GLC
No-aromáticos, % peso	0.02-0.16	GLC
Benceno, % peso	0.02-0.06	GLC
Tolueno, % peso	0.01-0.09	GLC
Hidrocarburos: Más pesados que Etil- benceno, % peso (a)	0.01-0.27	GLC
Dietilbenceno, % peso	0.01-0.12	GLC
Isopropilbenceno, % peso	0.01-0.12	
Indice de Bromo, mg/100g	1-3	ASTM D-1492
Color, Pt-Co	< 5	ASTM D-1209
Destilación, °C :		
ibp.	135.3-135.5	ASTM D850
Dp.	136-137.3	
Rango	0.7-1.9	
Azufre, ppm	<1-1.3	

(a) Incluye Dietilbenceno y Cumeno

ETILBENCENO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>CONSUMO</u>								
En la elaboración de:								
estireno	191,250	210,000	228,750	327,500	378,750	397,500	416,250	416,250
<u>OFERTA</u>								
Producción								
Complejo de Aromáticos I	14,000	14,000	14,000	14,000	14,000	14,000	14,000	14,000
Planta Etilbenceno I Ref. Minatitlán	12,500	12,500	12,500	12,500	12,500	12,500	12,500	12,500
Planta Etilbenceno II Ref. Tadero	14,750	14,750	14,750	14,750	14,750	14,750	14,750	14,750
Planta Etilbenceno III (187,500 T/A) La Cangrejera	150,000	168,750	187,500	187,500	187,500	187,500	187,500	187,500
Planta Etilbenceno IV (187,500 T/A) L. del Ostión	-	-	-	98,750	150,000	168,750	187,500	187,500
Producción Total	191,250	210,000	228,750	327,500	378,750	397,500	416,250	416,250
Producción por síntesis	177,250	196,000	214,750	313,500	364,750	383,500	402,250	402,250
Déficit	-	-	-	-	-	-	-	-
Excedente	-	-	-	-	-	-	-	-

259

Cuadro 4.22

ETILBENCENO

Materias Primas:

GASOLINA (RECONVACION CATALITICA)

ETILENO Y BENCENO

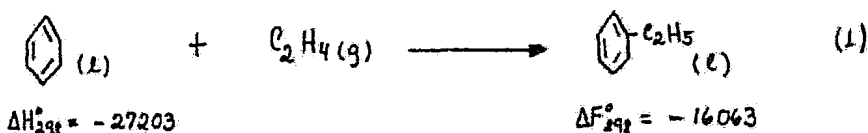
Disponibilidad:

La producción de Etilbenceno ha sido muy inferior a la capacidad instalada debido principalmente al bajo índice de producción de la Planta de la Refinería Madeno, en donde el contenido de Etileno en los gases de carga ha sido menor que el que se tenía originalmente, ya que el Etileno que se utiliza es el contenido en el Gas Residual de la Planta Desintegradora Catalítica. Se espera contar con una integración completa con las dos Plantas de 187,500 T/A para Etilbenceno una en fase de operación y otra programada para iniciar su operación en 1986. Además PEMEX tiene en fase de construcción en la Planta fraccionadora de Hidrocarburos y Líquidos con endulcador de Etileno la producción de Gasolina Natural con una capacidad nominal de 11,306 BEJ.

ETILBENCENO

## REACCION:

Alquilación del Benceno con Etileno de acuerdo con la siguiente Ecuación:



El equilibrio es esencialmente 100% a la derecha a temperatura ordinaria. La reacción puede efectuarse ya sea en fase vapor ó fase líquida. El proceso de fase vapor opera aproximadamente a 570°F y 6000 psig. con una relación de Etileno a Benceno de 0.2:1. Se usa un catalizador de Alúmina Sílica ó Acido fosfórico soportado en Tierra Diatomácea.

El proceso en la fase líquida que usa como catalizador Cloruro de Aluminio es mucho más común.

La alquilación de Benceno con Cloruro de Aluminio como catalizador es un ejemplo clásico de la reacción de Friedel-Crafts. El mecanismo de la reacción es el siguiente:



Se produce un ión carbonio por la interacción entre el Cloruro de Etilo y el Cloruro de Aluminio. Este se une al

anillo bencénico, seguido por la descomposición del complejo para dar Etil Benceno y un protón.

Todas las reacciones son extremadamente rápidas, -- aún a temperatura ordinaria. Nótese que tanto el HCl como el  $\text{AlCl}_3$  se regeneran durante el curso de las reacciones.



## PURIFICACION DE AROMATICOS

Ref: Etil Benceno. Separación.

El Benceno y el Tolueno se separan del extracto de los Aromáticos usando un proceso convencional de Destilación Fraccionada. Sin embargo, como se muestra en la Tabla No.4.6 los Aromáticos  $C_8$  son más difíciles de separar ya que hay -- cuatro isómeros que tienen propiedades similares. Todos éstos isómeros se producen en grandes cantidades en la reforma ción catalítica.

Aún cuando existe únicamente una diferencia de  $4^{\circ}F$  -- entre el punto de ebullición del Etilbenceno y la del Xileno de menor punto de ebullición, el Etilbenceno puede separarse por superfraccionación usando de 300 a 350 platos y un reflu jo que varía de 60:1 a 80:1. La columna de fraccionamiento -- se divide en tres secciones de 200 pies conectadas en serie.

La pureza del producto es mayor al 99% y el Etilben- ceno de los fondos varía del 1 al 5% dependiendo de las con- diciones de operación.

Debido al alto reflujo y de que la volatilidad rela- tiva es muy cercana a la unidad, la operación de las colum- nas de destilación tiene algunas características particula- res. No obstante, la cantidad retenida ó inventario del lí- quido en la columna es equivalente a varios días de produc- ción, y la columna responde con mucha lentitud a cualquier -- cambio en las condiciones de operación. Por ejemplo, aún un- cambio menor en la temperatura, presión, caudal de alimenta- ción ó composición de las corrientes puede requerir varios --

días de operación antes que se restablezcan las condiciones de flujo estable.

### Proceso de Fabricación/Separación.

El principio de el proceso desarrollado por Dow Chemical Co., en Estados Unidos, e I.G. Farben en Alemania es - el siguiente:

El proceso se ilustra en la figura No. 4.36 .

El Benceno de alta pureza ( $1^{\circ}$  de rango de punto de ebullición y bajo Azufre) se fracciona para eliminar agua alimentándose después al alquilador. Es importante como primer paso secar el Benceno a menos de 30 ppm de agua, ya que el agua aumenta el consumo de catalizador y estimula la formación de lodos.

El alquilador está formado por un recipiente enchafado y recubierto interiormente de vidrio y enfriadores laterales para eliminar el calor de reacción. La alquilación se lleva a efecto continuamente a temperatura de 185 a 200 $^{\circ}$ F y una presión aproximada de 5 psig. El Etileno de 90% ó de una pureza mayor, se burbujea a través del Benceno en presencia del catalizador. La pureza del Etileno no es crítica siempre que no contenga sustancias no saturadas tales como Acetileno y Olefinas de alto peso molecular.

El catalizador de Cloruro de Aluminio se presenta en la forma de un líquido complejo que tiene aproximadamente la siguiente composición:  $AlCl_3$  combinado 26%;  $AlCl_3$  libre 1%; hidrocarburos de alto peso molecular 25%; Benceno y Etil-Benceno 48%.

Este complejo es extremadamente importante en el me-

canismo de la reacción; el color del catalizador es café rojizo, tiene una gravedad específica poco mayor que la unidad, y es prácticamente insoluble en la capa de hidrocarburos.

El catalizador se activa mediante HCl anhidro. Esta operación se efectúa vaporizando una pequeña cantidad de Cloruro de Etilo en forma continua en el Etileno; el Cloruro de Etilo reacciona para dar HCl, que es más conveniente que manejar el HCl anhidro en forma gaseosa. La absorción de Etileno en el alquilador es casi cuantitativa. Los gases de salida del alquilador, se lavan con Agua y sosa cáustica para eliminar el HCl y los hidrocarburos de arrastre, siendo después quemados en un mechero.

Los productos líquidos del alquilador se enfrían y se pasan a un decantador el cual separa el catalizador de la capa de hidrocarburos y recircula el catalizador al alquilador. La actividad del catalizador se mantiene mediante una purga continua de una pequeña fracción del catalizador recirculado que se reemplaza con el catalizador nuevo.

El producto alquilado consiste aproximadamente de -- 40 a 55% de Benceno, 35 a 45% de Etil-Benceno y 10 a 20% de Polietilbenceno, así como un residuo de Resina. La primera columna produce Benceno puro, como producto superior que se recircula al alquilador. Esta columna contiene aproximadamente 20 platos y opera a presión ordinaria. La segunda columna contiene 60 platos y opera a una presión absoluta de 8 in. de Hg. y produce Etil Benceno puro como producto superior. La tercera columna contiene 10 platos, opera a una presión absoluta de 1.5 in de Hg y produce como producto principal -

polietilbenceno y como producto secundario en el fondo de la torre resinas de alto punto de ebullición. Es indispensable que el Polietilbenceno se reduzca menos de 0.02% en Etil-Benceno final, puesto que la deshidrogenación convierte éstos materiales a Divinilbenceno, los cuales se polimerizan fácilmente formando polímeros en la planta de Estireno.

Los Polietilbencenos no tienen valor comercial, por lo que se hacen todos los esfuerzos para evitar su formación.

Por lo general, se recirculan al alquilador donde pueden ser desalquilados hasta Etil-Benceno eliminando la formación de nuevos Polietilbencenos. Algunos operadores prefieren usar un sistema de desalquilación de alta temperatura para tratarlos. El rendimiento total en el proceso es muy alto, normalmente 95% del Benceno a Etil-Benceno, y 97% de Etileno a Etil-Benceno.

Aproximadamente de 75 a 100 libras de Etil-Benceno se producen por libra de Cloruro de Aluminio consumido en el proceso.

El proceso desarrollado por la UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO. (UOP COMPANY) usa un catalizador sólido de Acido Fosfórico adsorbido con Tierra Diatomácea.

Una mezcla de Benceno y Etileno se pasa sobre el catalizador a temperaturas de 350 a 435°F y presiones de 400 a 1000 psig. (Ver Descripción de la Tecnología UOP PROCESS DIVISION).

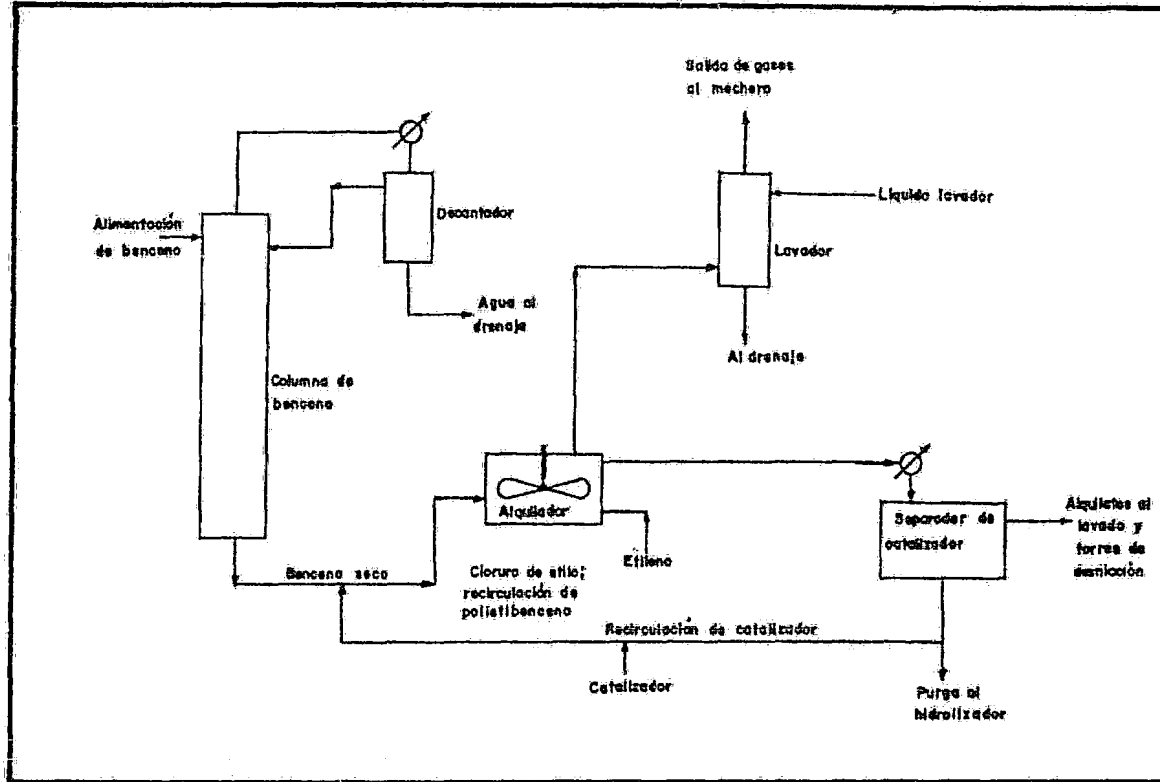


Fig. No. 4.2-Alquilación de Benceno a Etilbenceno.

## PROPIEDADES FISICAS DE LOS AROMATICOS

Compuesto	Punto de Ebullición (°F)	Punto de Congelación (°F)
Benceno	176.2	+ 42.0
Tolueno	231.1	-139.0
o-Xileno	291.9	- 13.3
m-Xileno	282.4	- 54.2
p-Xileno	281.0	+ 55.9
Etilbenceno	277.0	-138.9

## ETILBENCENO

Tecnología: UOP PROCESS DIVISION (ALKAR)

Aplicación: Un proceso para la producción de Etilbenceno u otros Alquil-Aromáticos por alquilación de Aromáticos con 100% de rendimiento de Monoalquilaromáticos por ejemplo: Etilbenceno, Dialquil y Polialquil Aromáticos son obtenidos. - Nuevas Unidades han empleado Etileno de Alta pureza, así como - gas de salida de las unidades de cracking catalítico y coque - en presencia de gases.

Los alquilaromáticos de alta pureza y un bajo contenido de olefinas son producidos por un catalizador activado - para reacciones de alquilación. La polimerización de Olefinas prácticamente no se presenta.

Descripción: Las Olefinas purificadas conteniendo -- gas y Benceno de Alimentación son combinadas con Benceno de - recirculación y similarmente, poliaromáticos de Recirculación son combinados con el Benceno de Recirculación. Las Alimentaciones combinadas son llevadas a la Temperatura de reacción y enviadas a los respectivos reactores, donde reaccionan sobre un catalizador especialmente preparado. La conversión de Olefinas en el gas de Alimentación a Alquilbencenos es esencialmente completa. Polialquilbencenos y Benceno son transalquilados para obtener los productos monoalquilados.

El efluente del Reactor es flasheado para eliminar - gases inertes. El líquido del tanque de flasheo es cargado a la columna de Benceno donde el Benceno sin reaccionar es fraccionado del producto y regresado al reactor. Alquilbencenos -



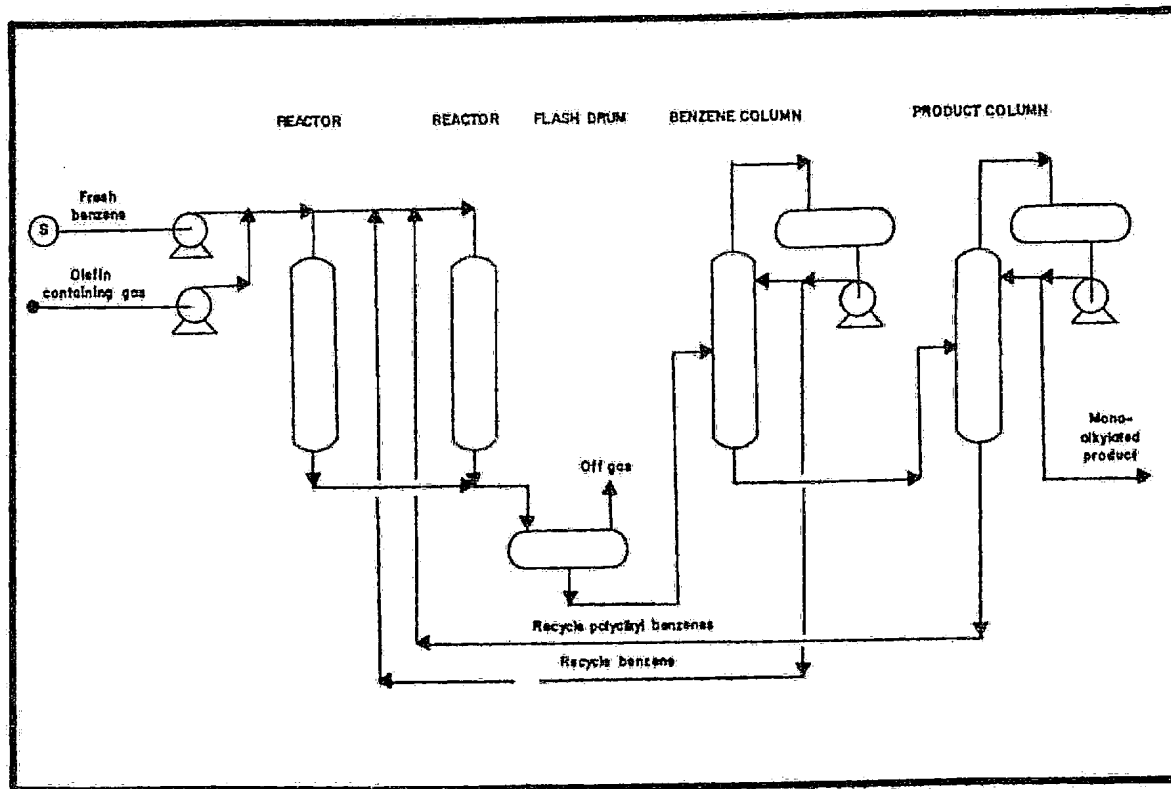
son destilados para obtener el producto monosquilado y los Polialquibencenos normalmente son recirculados para Transalquilación.

Condiciones de Operación: Las condiciones de operación son moderadas y no hay problemas de corrosión. Acero al-Carbón es usado en la planta.

No hay subproductos y la vida del catalizador de varios años es generalmente experimentada.

Rendimiento: El Etileno en el gas de Alimentación - en concentraciones bajas y pocos porcentajes es convertido - casi completamente en un paso.

Rendimientos de virtualmente 100% de Productos Monoalquilados son obtenidos.



# ETILBENCENO -UOP PROCESS DIVISION

FIG. No. 4,33

### ETILBENCENO

Tecnología: THE BADGER CO., INC. (MOBIL-BADGER)

**Aplicación:** Un proceso para la alquilación de Benceno con Etileno para producir Etilbenceno utilizado para la -- manufactura del monómero de Estireno. Operación con alimentaciones conteniendo menos del 10% de Etileno es factible de -- llevarse a cabo.

**Descripción:** El proceso Mobil/Badger de Etilbenceno -- consiste de dos secciones principales: Reacción y Destilación.

En la sección de Reacción el Benceno fresco y de recirculación son precalentados, vaporizados y combinados con -- la corriente de recirculación de Alquiaromáticos y Etileno -- fresco siendo alimentados al reactor conteniendo un catalizador en fase heterogénea de lecho fijo desarrollado por Mobil -- donde la alquilación del Benceno con Etileno ocurre en la fase vapor a alta temperatura y presión moderada. Dos reactores son incluidos en el Sistema de Reacción; uno en operación mientras que el otro inicia la Regeneración. El vapor efluente del Reactor es pasado a un pre-fraccionador para recuperar el Benceno sin reaccionar. El condensado destilado en el pre-fraccionador es recirculado al Reactor.

Los componentes ligeros no condensados son venteados del Sistema y pueden ser utilizados como gas combustible.

La sección de Destilación consiste de Tres columnas, -- la columna de Recuperación de Benceno, Etilbenceno y la de -- Diethylbenceno. En la columna de Recuperación de Benceno, el Benceno es recuperado y recirculado a la Sección de Reacción --

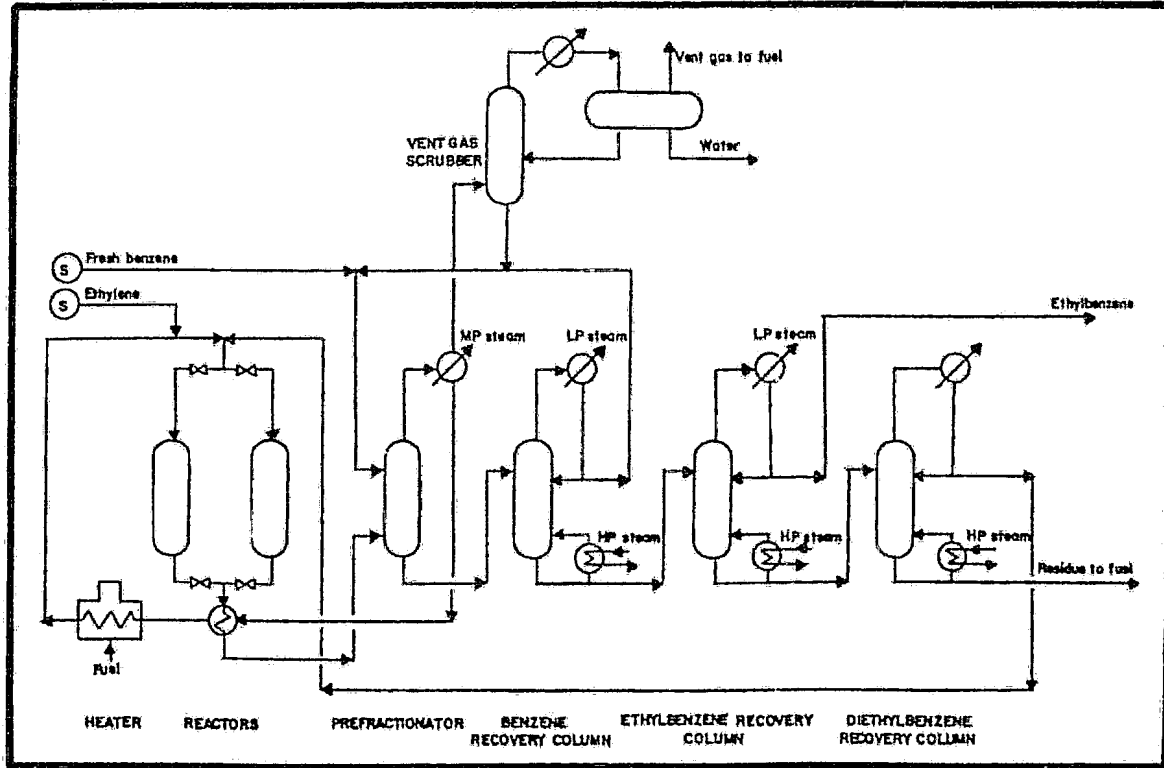
El Etilbenceno es entonces separado de los componentes de alto punto de ebullición en la columna de recuperación de Etilbenceno. El producto Etilbenceno recuperado de esta columna es utilizado para la producción del monómero de Estireno.

Los fondos de la columna de recuperación de Etilbenceno son posteriormente destilados en la columna de recuperación de Dietilbenceno.

Dietilbenceno y otros Alquil aromáticos son recuperados y recirculados a la sección de recirculación. La pequeña cantidad de residuo eliminado de la columna de recuperación de Dietil-Benceno puede ser utilizado como combustible.

Las pequeñas cantidades de gas de venteo y residuos producidos pueden proporcionar del orden de 25% de los requerimientos de combustible para la planta. Adicionalmente, el diseño del proceso permite una alta eficiencia de energía del orden del 97% del calor neto de proceso a la entrada y el calor de reacción puede ser recuperado como vapor de baja y media presión.

El catalizador es no corrosivo, no peligroso, inerte al ambiente y no requiere de manejo especial.



# ETILBENCENO—THE BADGER CO., INC.

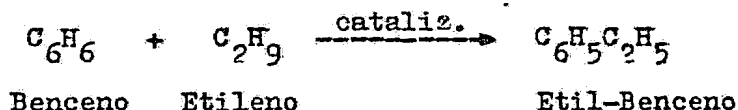
FIG. N1. 4.40

ETILBENCENO

**Tecnología: C-E LUMMUS**

**Aplicación:** Etilbenceno aplicable para conversión a-Estireno grado polímero es producido por alquilación de Benceno con Etileno. Un amplio cambio de alimentaciones de Etileno (15-100% mol de pureza) pueden ser utilizados.

**Descripción:** La reacción primaria del Benceno es:



El Etilbenceno es producido en un sistema homogéneo-utilizando un catalizador de Cloruro de Aluminio. Los polietilbencenos formados son recuperados y recirculados de la sección de reacción para la transalquilación del Etilbenceno adicional. El calor de reacción es recuperado como vapor. La única característica de éste proceso es la ausencia de la separación de la fase catalítica. El catalizador es continuamente eliminado y reemplazado sin recirculación. Los grandes problemas de operación son asociados con el manejo de la fase separada, siendo éstos por consiguiente eliminados.

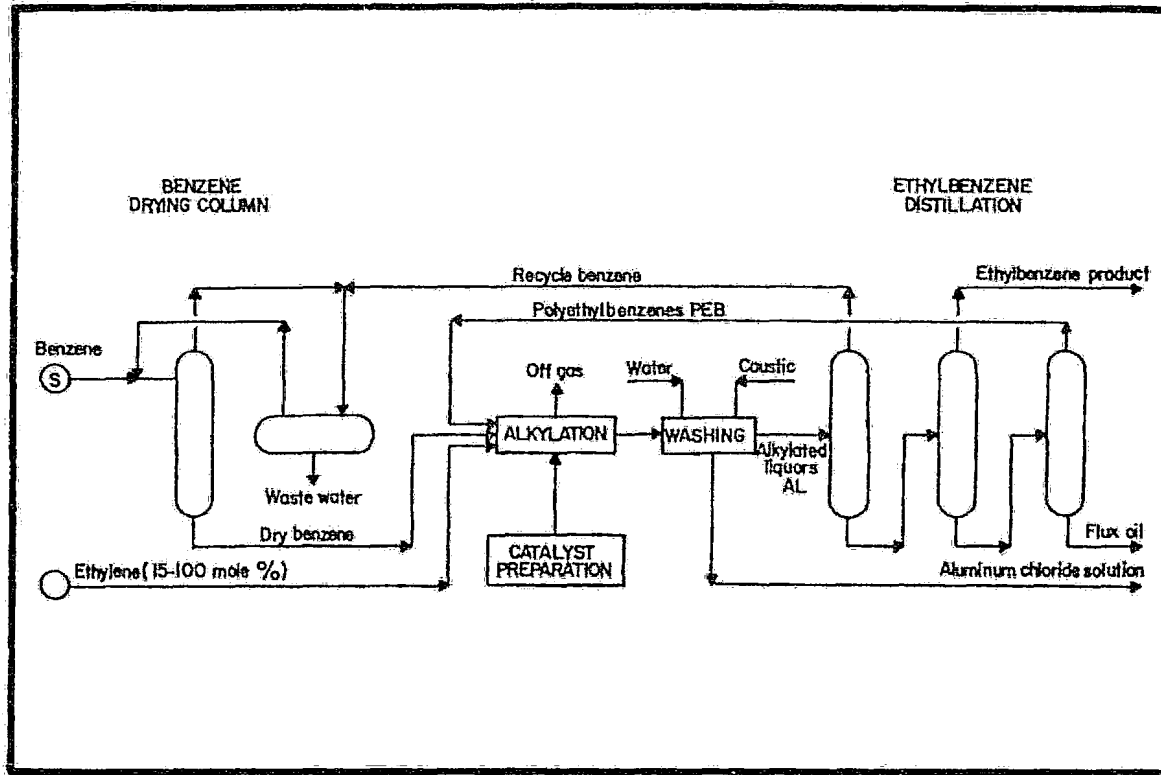
El efluente del sistema de alquilación es separado - en licor alquilado (LA) y gas.

Este último es tratado para la recuperación de aromáticos y la eliminación de HCl.

El LA es lavado para liberar Cloruro de Aluminio y HCl, y entonces alimentado a la sección de destilación donde el producto Etilbenceno, Benceno y polietilbencenos son sepa-

rados en tres columnas, operando en serie. El Benceno recuperado más la alimentación fresca de Benceno son secados y alimentados a la sección de alquilación. Las opciones del proceso para la recuperación del Cloruro de Aluminio agotado incluye formas aplicables para su uso, tal como agente de floculación para tratamiento de agua.

Condiciones de operación: Este proceso patentado de alquilación ha mejorado el rendimiento y pureza del Etilbenceno y ha reducido los requerimientos de energía y catalizador.



# ETILBENCENO-C-E LUMMUS

FIG. 4. 1. 41



Sistemas Auxiliares

ETILBENCENO

Vapor de Exportación, Kg/Kg de EB., 2 Kg/cm <sup>2</sup>	1.03
Agua de Enfriamiento (Rango: 9°C), Kg/Kg EB	17
Combustible (IHV), Kcal/Kg EB	443

ESTIRENOEspecificaciones:

Pureza	99.6
Polímero	Ninguno
Aldehído como CHO	10 ppm
Peróxidos como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 ppm
Cloro	10 ppm
Azufre (6 Sulfuros)	10 ppm
Color	< 5 (Escala APHA)

	<u>INTERDO</u> (TONELADAS)				
	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	36,373	37,723	31,212	31,316	32,913
IMPORTACION	35,882	36,455	72,732	76,728	87,799
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	72,255	74,278	103,944	108,044	120,712
CRECIMIENTO C.A. %	18.0	2.8	39.9	3.9	11.7
CAPAC. INSTALADA	33,000	33,000	30,000	30,000	30,000

NOTAS: (1) Proyectos por: 250,000 T/A Status: Construcción  
150,000 T/A Status: Planeación

(2) Las cifras de capacidad instalada se refieren a capacidad nominal.

(3) Productor: PEMEX

Cuadro 4.23

CUADRO 4.24  
ESTIRENO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TOVELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
copolímero estireno-butadieno (hule SBR)	23,144	25,644	28,623	31,506	34,692	38,216	42,116	46,438
copolímero estireno-butadieno (latex SBR)	6,744	7,554	8,460	9,306	10,236	11,262	12,384	13,623
poliestireno	113,740	131,665	153,958	172,435	193,119	216,296	242,253	271,322
resinas ABS	6,574	8,118	14,698	15,710	16,749	17,807	18,878	19,954
resinas intercambiadoras de iones	1,019	1,120	1,232	1,330	1,436	1,554	1,677	1,812
resinas poliéster	6,676	7,269	7,948	8,580	9,254	9,971	10,736	11,549
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>157,897</b>	<b>181,370</b>	<b>214,919</b>	<b>238,867</b>	<b>265,486</b>	<b>295,106</b>	<b>328,044</b>	<b>364,698</b>
<b>OFERTA</b>								
Producción								
Planta I (30,000 T/A) Tadero	33,000	33,000	33,000	33,000	33,000	33,000	33,000	33,000
Planta II (150,000 T/A) La Ganprejora	120,000	135,000	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000
Planta III (150,000 T/A) L. del Ostión	-	-	-	79,000	120,000	135,000	150,000	150,000
<b>Producción total</b>	<b>153,000</b>	<b>168,000</b>	<b>183,000</b>	<b>262,000</b>	<b>303,000</b>	<b>318,000</b>	<b>333,000</b>	<b>333,000</b>
<b>Déficit</b>	<b>4,897</b>	<b>13,000</b>	<b>31,919</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>31,698</b>
<b>Excedente</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>23,133</b>	<b>37,514</b>	<b>22,894</b>	<b>4,956</b>	<b>-</b>

ESTIRENOMaterias Primas:

## DISTRIBUCION

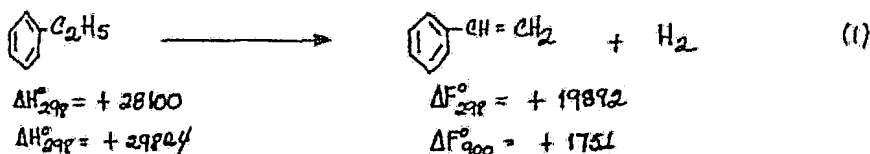
## Disponibilidad:

Se espera contar con una integración completa con las dos Plantas de 187,500 T/A, una en fase de construcción y otra programada para iniciar su operación en 1986. (Ver cuadro No.422 )

ESTIRENO

REACCIÓN:

El Etilbenceno se convierte a Estireno mediante una -  
reacción de Deshidrogenación



A pesar de la gran cantidad de trabajo experimental -  
que se ha llevado a cabo en esta reacción, aún existe incerti-  
dumbre respecto a la cinética y el mecanismo de la Deshidroge-  
nación. Los valores experimentales de la constante de equili-  
brio son difíciles de medir debido a las reacciones secunda-  
rias. Boondy y Boyer, han calculado el Kp en base de los da-  
tos térmicos. En el rango de temperaturas de interés comercial  
la constante de equilibrio esta dada por la ecuación:

$$\log K_p = 6.82 - \frac{6520}{T}$$

Donde T está dado en grados Kelvin. Esta ecuación con-  
cuerda muy bien con las conversiones obtenidas en operaciones  
comerciales.

Aún cuando un aumento de temperatura favorece la con-  
versión, en la práctica la máxima temperatura está limitada -  
por el cracking térmico del Etilbenceno a Tolueno, Benceno y-  
otros productos de degradación. Comercialmente la reacción se  
efectúa a temperaturas de 1100 a 1200°F en presencia de un ca-  
talizador. Se ha empleado varios óxidos Metálicos que cata-  
lizan la reacción, tales como la Alúmina, Cromita, Magnesita,-  
Óxido Férrico y Óxido de Zinc. Se puede emplear el mismo cata

lizador usado en la Deshidrogenación de Butilenos, es decir, ya sea el catalizador Standar Oil (18.4 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4.6 % de  $\text{K}_2\text{O}$ , 72.4 % de  $\text{MgO}$  y 4.6 % de  $\text{CuO}$ ) o el catalizador de la SHELL ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  activado con 5 % de  $\text{C}_2\text{O}_3$  y 7 % de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Las Plantas Alemanas usan Oxido de Zinc como catalizador activado con 7.6 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9.4 % de  $\text{CaO}$ , 2.8 % de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  y 2.8% de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Los catalizadores no son regenerados y tienen una vida útil de un año aproximadamente. Se obtiene una conversión por paso de 35 a 40 % con un rendimiento total en el ciclo de 90 a 92%.

Ya que la Deshidrogenación se favorece mediante una reducción en la presión, aproximadamente 2.6 lb. de vapor de Agua por libra de Etilbenceno se añade al reactor en el Alimento. Además de reducir todas las presiones parciales, el vapor de Agua ayuda a evitar reacciones secundarias, elimina el Carbón que se deposita en la superficie del catalizador y suministra parte del calor de la reacción endotérmica sustentando la capacidad calorífica de los gases.

### Procesos de Fabricación/Separación.

El Etilbenceno se precalienta aproximadamente a  $930^{\circ}\text{F}$  y se mezcla con vapor de Agua precalentado a  $1300^{\circ}\text{F}$ . La mezcla se introduce en la base del reactor a  $1100^{\circ}\text{F}$  hasta  $1140^{\circ}\text{F}$  y la mezcla deshidrogenada sale por la parte superior del reactor aproximadamente a  $1040^{\circ}\text{F}$ . Puesto que el catalizador pierde actividad a medida que envejece la temperatura del vapor de Agua se aumenta progresivamente hasta que la temperatura de entrada al reactor alcanza un valor aproximado de  $1220^{\circ}\text{F}$  después de un año de operación. El reactor está formado por un recipiente cilíndrico sin calentamiento fabricado, ya sea de Acero inoxidable o Acero al Carbón recubierto con ladrillo refractario. El catalizador lo forman perdigones duros y compactos que se colocan en la cámara catalítica.

Los Alemanes han usado Reactores Tubulares calentados con gas, los tubos de los cuales se llenan con catalizador. Esto, sin embargo, aumenta el costo del Reactor y conduce a posibles problemas de corrosión en los tubos del catalizador.

Los gases de salida del reactor se enfrían con alimento y después se envían a una Torre de lavado con Agua, condensándose posteriormente en un intercambiador de calor Tubular. Los gases no condensables que contienen Hidrógeno, Monóxido de Carbono y Dióxido de Carbono, se comprimen, refrigerándose para recuperar los Aromáticos y luego se usan como combustible. Los gases de Hidrocarburos y de Agua de la Torre de lavado se separan por decantación y parte del Agua se recircula a la Torre. El Etileno crudo tiene la siguiente composición aproximada: Etileno 37%, Etilbenceno 61%, Tolueno de 1 a 2%



de Benceno y de 0.2 a 0.5% de Resinas.

#### Destilación de Estireno.

El principal problema en la producción comercial de Estireno es la purificación del producto final. Fuerte que los puntos de Ebullición normales del Estireno y Etilbenceno difieren sólo 16°F, a primera vista la separación no debería considerarse muy difícil. Sin embargo, la destilación del Estireno se complica por el hecho de que el material puede entrar en una Polimerización exotérmica para producir Poliestireno. La velocidad de polimerización depende de la temperatura. Es decir, en el punto de ebullición normal del Estireno, 293.4°F, la velocidad de Polimerización es de unas o menos 30%/hr, lo cual obviamente es muy alto. Reduciendo la temperatura a 194°F, la velocidad de polimerización es afectada aún por la presencia de pequeñas impurezas las cuales pueden ya sea inhibir o catalizar la polimerización. Por esta razón la producción comercial del Estireno depende de alcanzar las siguientes condiciones: (a) La destilación del Estireno pero debe hacerse al vacío para limitar la temperatura máxima a 194°F. (b) Añadir un inhibidor de la polimerización al monómero del Estireno — y que pueda éste ser mantenido por pequeños intervalos de tiempo a elevadas temperaturas sin alguna polimerización excesiva.

La Fig. No. 4.42 ilustra el proceso que se usa para la purificación del Estireno. El Estireno craso de la unidad de Deshidrogenación pasa primero a través de un recipiente que contiene azufre, el cual actúa como inhibidor de la Polimerización. El Estireno es entonces purificado mediante un tren de seis Torres de Destilación que operan como sigue:

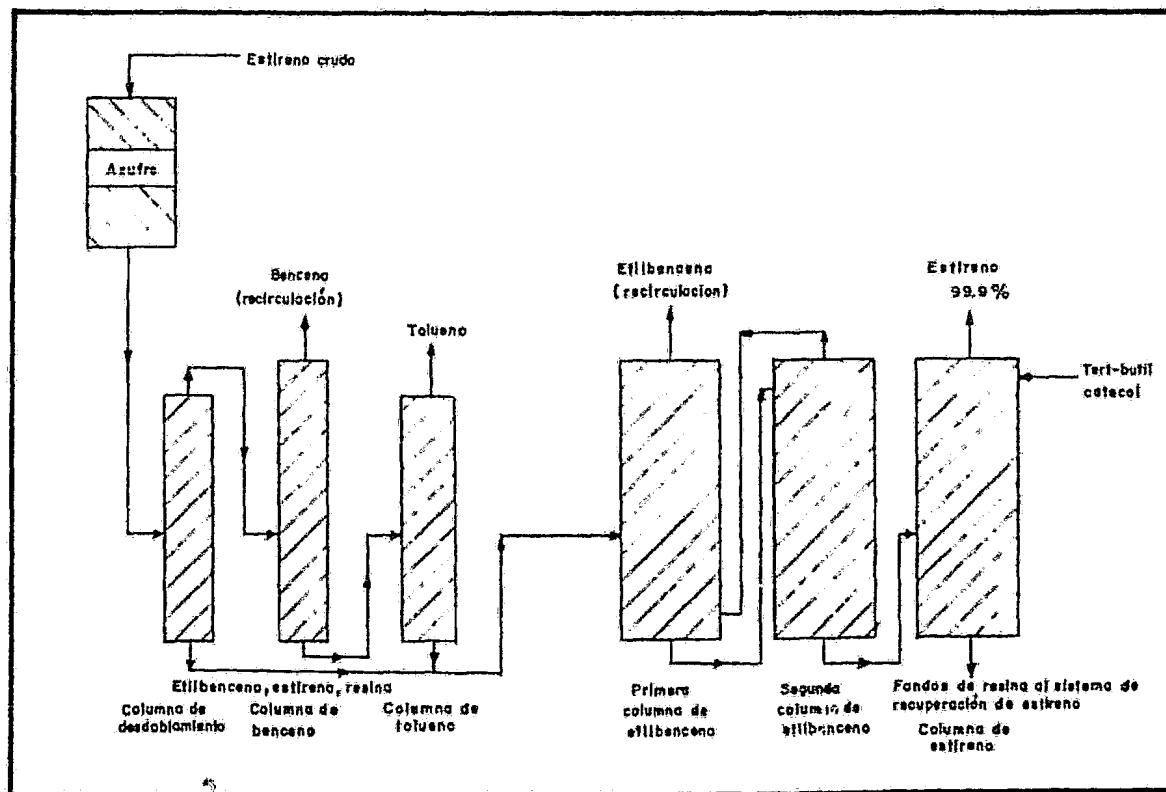


Fig. No. 1. Diagrama de flujo para la destilación de Estireno.

(1) Columna de Desdoblamiento. Esta columna tiene aproximadamente 30 platos y hace una separación burda entre el producto de la parte superior que consiste de Benceno, Tolueno y algo de Etilbenceno, y de los residuos que consisten de Etilbenceno Estireno y Resina. La presión en la parte superior de la -- Torre es de 7 plg. de Hg. absoluta y la Temperatura en el -- fondo de la Torre es de 205<sup>o</sup>F. Puesto que el Estireno está diluido con Etilbenceno y Resina, hay menor peligro de Polimerización en este punto.

(2) El producto de la parte superior de la Torre de desdoblamiento pasa a una Torre convencional de Benceno que contiene 40 platos y opera a presión atmosférica. El Benceno se recircula a la Planta de Etilbenceno par su equilación.

(3) Los fondos de la Torre del Benceno se fraccionan a presión atmosférica en una Torre convencional de 35 platos para producir Tolueno grado nitración.

(4) Los fondos de la Torre de Tolueno y de la de desdoblamiento se combinan y se envían a la columna primaria de Etilbenceno. La separación de Etilbenceno se efectúa en dos pasos, ya que una sola Torre tendría una gran caída de Presión lo que dificultaría mantener los fondos a una temperatura menor de 194<sup>o</sup>F. La primera Torre de Etilbenceno contiene aproximadamente 38 platos y opera con una presión superior de 1.5 plg. Hg. absolutas, una temperatura de 122<sup>o</sup>F en la parte superior y de 194<sup>o</sup>F en el fondo. La columna se diseña para una mínima caída de presión, y el hervidor opera con diferencias de Temperatura pequeñas para evitar sobrecalentamiento.

(5) Los fondos de la primera columna de Etilbenceno se bom --

van a la parte superior de la segunda columna que tiene alrededor de 32 platos y cuyas condiciones de operación son esencialmente las mismas que las de la columna anterior.

(6) La Torre final de Estireno produce este compuesto en forma pura y sus fondos están formados por resinas y algo de Estireno. Esta Torre puede ser del tipo de burbujeadores o Torre empacada, esta última tiene menos caída de presión. La presión en la parte superior de la Torre es de 1.5 plg. Hg. absolutas, la temperatura es de 140°F y en el fondo de 165°F. Las resinas de los fondos de la Torre de Estireno son bastante viscosas; estos pueden mezclarse con residuos de alquilación y enviarse a un sistema de recuperación de Estireno para su aprovechamiento. Los residuos de las unidades de recuperación se usan como combustible.

El Estireno producido en la destilación final se enfría de 60 hasta 70°F antes de enviarse al almacenamiento. Ya que se encuentra presente una pequeña cantidad de Aceite en el Estireno sobre el plato de alimentación de la última columna, se añade Tert-Butil Catecol al reflujo de la columna de Estireno como inhibidor de polimerización.

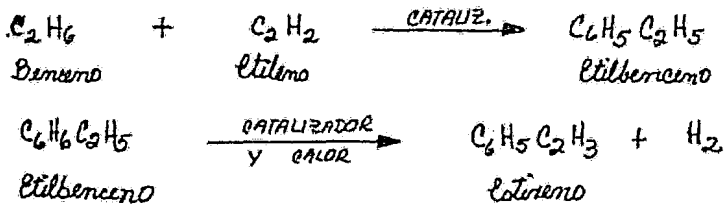
Bajo condiciones normales, la recuperación total del Estireno es mayor que 99%. El producto tiene una pureza de 99.9%, o mayor, siendo la principal impureza el Etilbenceno.

ESTIRENO

Tecnología: C-E LUMMUS

Aplicación: El monómero de Estireno grado polímero es producido por alquilación del Benceno con Etileno para formar Etilbenceno el cual es deshidrogenado a Estireno.

Descripción: Las reacciones fundamentales del proceso son:



La alquilación, con Benceno en exceso, toma lugar en un sistema homogéneo utilizando Cloruro de Aluminio como catalizador. El catalizador es continuamente eliminado y reemplazado.

El catalizador eliminado es convertido a una solución acuosa de Cloruro de Aluminio como un subproducto apropiado para tratamiento de Aguas. Un sistema de fraccionación recupera el Etilbenceno de alta pureza.

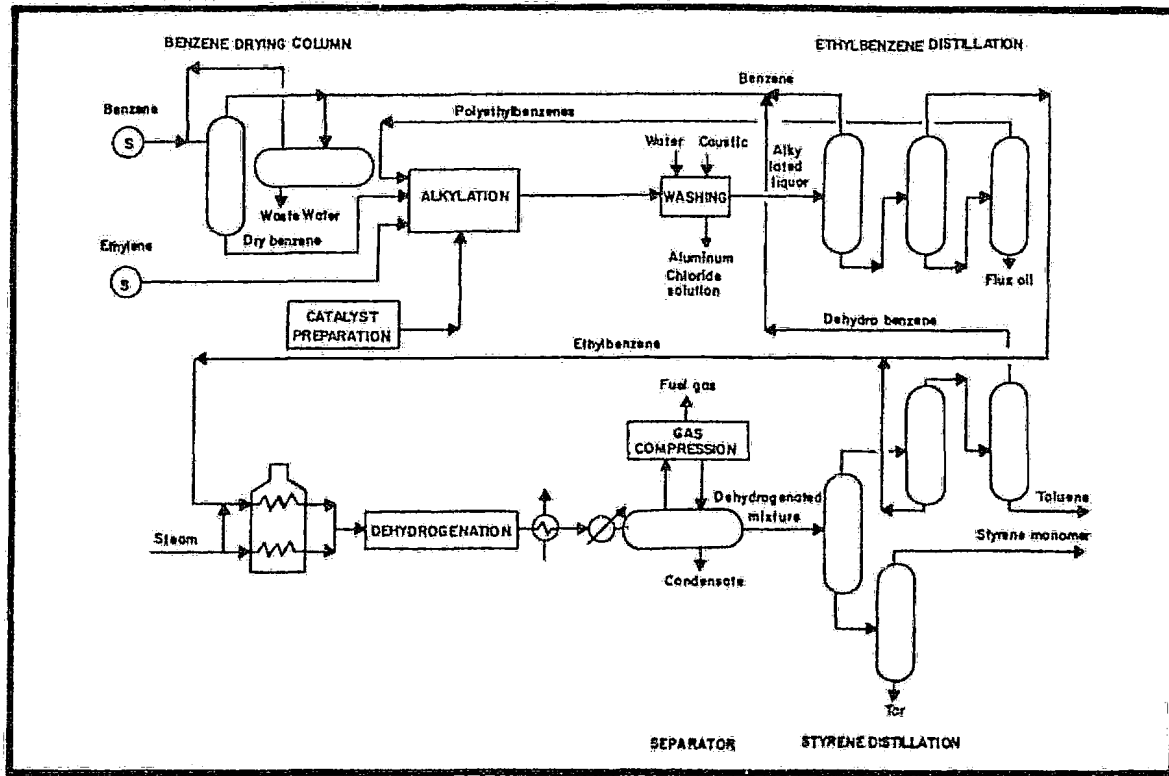
Los polietilbencenos y el Benceno sin convertir son reciclados.

La deshidrogenación del Etilbenceno es también catalítica, utilizando un catalizador comercialmente disponible con aproximadamente un tres de fraccionación para el Estireno de alta pureza, Etilbenceno no convertido y subproductos. El Etilbenceno es reciclado a deshidrogenación y el Benceno recir-

culado a alquilación. El Tolueno se obtiene como subproducto.- El condensado de la etapa de deshidrogenación es separado para eliminar los Aromáticos disueltos y entonces utilizarlo internamente como Agua de Alimentación para calentamiento.

Tratamiento de Residuos: Los únicos efluentes de importancia en el proceso son el gas de venteo de la alquilación y una corriente pequeña de solución acuosa neutral. El gas de escape es tratado para recuperación de Aromáticos y eliminar el HCl.

NOTA: Un catalizador de deshidrogenación mesurado ha sido diseñado para escala comercial con aparente economía en la producción.



2-33

# ESTIRENO - C-E LUMMUS

FIG. No. 4.43

ESTIRENO

Tecnología: BADGER CO., INC.

Aplicación: Proceso para la producción del monómero de Estireno por alquilación del Benceno con Etileno para formar Etilbenceno y deshidrogenación de este para formar Estireno.

Descripción: El Benceno es puesto en contacto con Etileno gaseoso en presencia de Cloruro de Aluminio y Polietilbenceno de recirculación. El efluente del Reactor es decantado en un separador en donde la capa del complejo del catalizador es recirculada al reactor.

El Etilbenceno del separador es tratado para eliminar las trazas de Cloruros y cargado al sistema de destilación. Aquí, el Benceno recirculado es inicialmente separado del Etilbenceno crudo, y el Etilbenceno es separado de los componentes pesados. Los componentes pesados son finalmente destilados para separar el Polietilbenceno para recircularlo al reactor.

La pureza del Etilbenceno es de acuerdo con la manufactura del Estireno grado polímero.

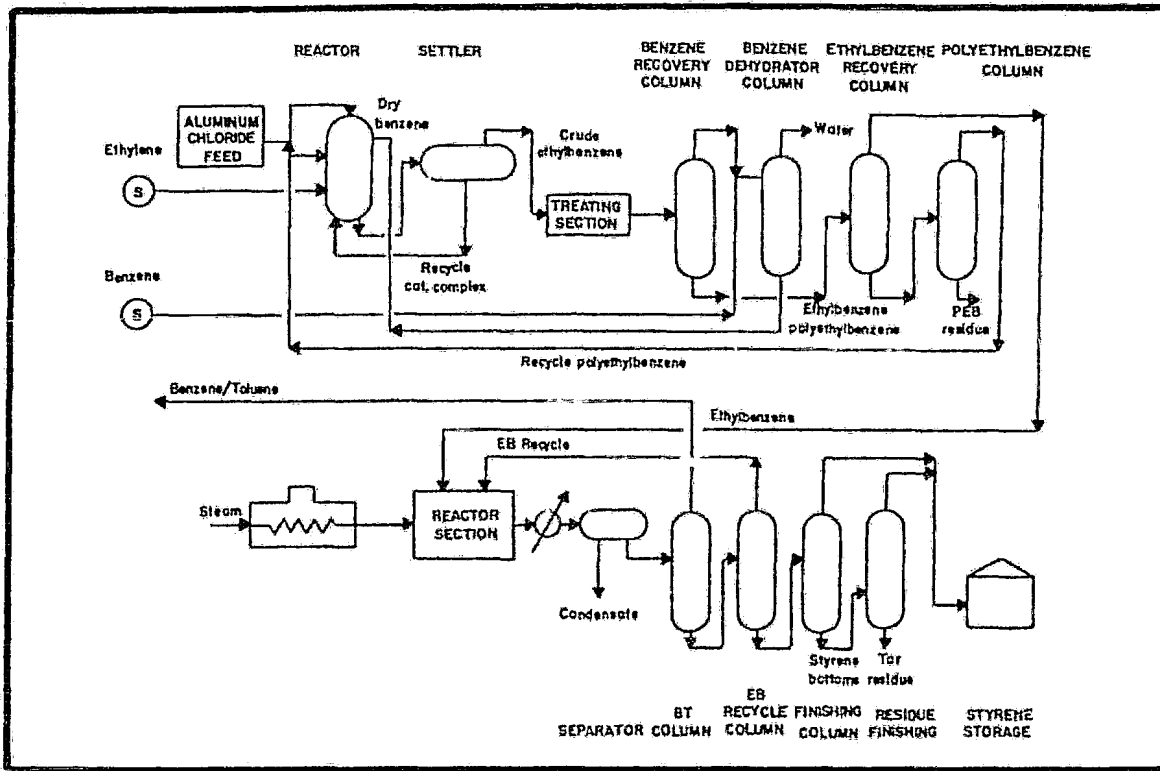
En la sección de Estireno, el Etilbenceno fresco es combinado con Etilbenceno de recirculación y cargado a la sección de reacción de deshidrogenación en presencia de vapor sobrecalentado. La temperatura y presión de la reacción son las variables principales para mantener una alta conversión por hora.

La sección de recuperación del Monómero de Etileno -



consiste de tres columnas. La pequeña cantidad de Benceno y Tolueno producido por cracking en la reacción de deshidrogenación es eliminada por la primera columna y recirculada al sistema de Etilbenceno. El Etilbenceno para recirculación es separado del Monómero de Estireno en la segunda columna. Esta difícil separación es llevada a cabo en una sola columna de alta eficiencia. En la tercera columna se obtiene el monómero de Estireno con pequeñas cantidades de alquitrán y polímero formado durante la operación. Un inhibidor no sulfurado es adicionado para minimizar la formación del polímero en el tren de destilación.

Las facilidades para tratamiento de desperdicios son proporcionadas de acuerdo a los requerimientos de protección del ambiente por parte de las Autoridades



291c

**ESTIRENO**—THE BADGER CO., INC.

### Sistemas Auxiliares

Requerimiento por lb/lb monómero	
Vapor (75 psig)	1.40
Condensado (Explotación)	1.17
Condensable (D'V), BTU/lb monómero	2,730
Agua de enfriamiento (Temperatura: 16°F)	70
Electricidad, Kwh/lb monómero	0.04

ESTIRENO

Tecnología: C&F. CHIMIE-TECHNIP

Aplicación: Un proceso para la manufactura del Monómero de Estireno grado polímero por alquilación de Benceno con Etileno, para formar Etilbenceno seguida por la deshidrogenación a Estireno.

Descripción: El Benceno seco es alquilado con Etileno gaseoso utilizando Cloruro de Aluminio como catalizador en presencia de una corriente de recirculación de Etilbenceno.

El proceso es apropiado para operar con Etileno de baja pureza. El control preciso del complejo catalítico conduce a condiciones de operación muy estables; consecuentemente, se logra bajo consumo del catalizador para la alquilación y poca formación de Resina. El efluente del reactor es sedimentado y la fase pesada del complejo catalítico es recirculada. La última innovación al proceso es una técnica de neutralización del producto alquilado produciendo una sal seca como subproducto, esto evita un futuro tratamiento de una cantidad importante de líquido efluente.

Una tercera columna de fraccionamiento ha sido optimizada conduciendo a una máxima recuperación de calor por producción de vapor, produciendo Etilbenceno de alta pureza, Benceno y Polietilbencenos son recirculados.

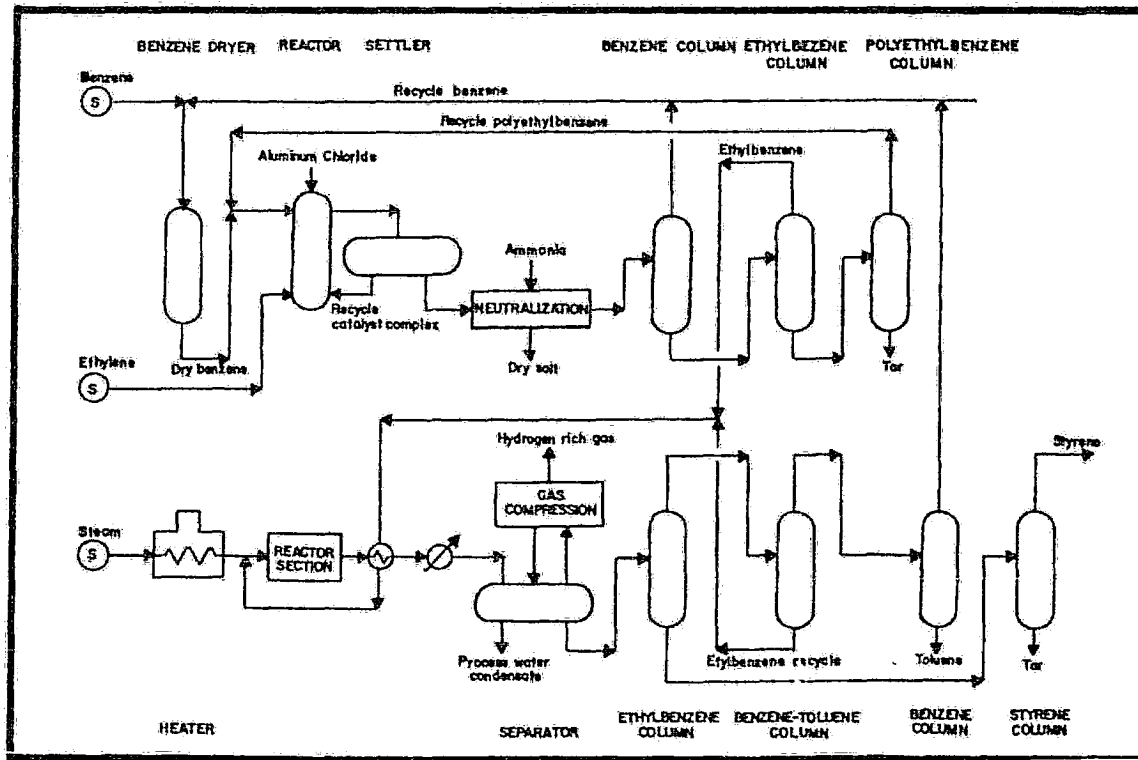
En la sección de Estireno, Etilbenceno fresco y de recirculación son combinados; vaporizados y sobrecalentados antes de mezclarse con vapor sobrecalentado. Un nuevo catalizador y un nuevo diseño de la zona de reacción ha hecho posible

una baja relación de vapor a aceite combustible. Como resulta de los consumos en Servicio son significativamente reducidos manteniéndose alta conversión por paso. La recuperación de calor del efluente del Reactor es lograda por la producción de vapor.

El Agua de proceso condensada es separada de los compuestos deshidrogenados y reusada en el proceso. El gas rico en Hidrógeno puede ser enviado al sistema de gas combustible o bien utilizado como fuente de Hidrógeno para otros procesos.

Un cuarto sistema de columnas de fraccionamiento es necesario para completar la producción de Estireno. El Estireno crudo es recuperado en la primera columna; en la segunda columna, el monómero de Estireno de alta pureza es separado de pequeñas cantidades de Resinas y Polímeros. El uso de un inhibidor no-sulfuroso permite la formación mínima de Polímero en el sistema de destilación. En la tercera columna el Etilbenceno sin reaccionar es recuperado como producto de fondos y recirculado a la sección de reacción.

La última columna separa pequeñas cantidades de Benceno, generalmente regresado a la sección de alquilación y de Tolueno



**ESTIRENO** - CdF CHIMIE TEHNIP

ETILENOEspecificaciones:

## Especificaciones de Etileno grado Polímero.

a = % mol

b = % volumen

c = % en peso

Componente	Contenido
Etileno	99.9 % min a
Metanol + Etano	0.1 % max
Propileno + pesados	30 ppm, max b
CO <sub>2</sub>	20 ppm, max b
CO	5 ppm, max b
O <sub>2</sub>	5 ppm, max c
H <sub>2</sub>	5 ppm, max c
H <sub>2</sub> O	5 ppm, max c
Acetileno	10 ppm, max c
Azufre	5 ppm, max c
Orgánicos Oxigenados	10 ppm, max c
Amoníaco y Aminas	10 ppm, max c

ETILENO  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	229,933	257,370	342,712	365,530	378,295
IMPORTACION	-----	-----	-----	-----	15,091
EXPORTACION	-----	-----	25,252(2)	-----	-----
CONSUMO APARENTE	229,933	257,978	317,460	365,530	393,386
CRECIMIENTO C.A. %	1.6	12.2	23	15	7.6
CAPAC. INSTALADA	260,000	445,000	432,000	432,420	432,420

NOTAS: (1) Existen Proyectos por: 500,000 T/A Status: Ingeniería  
500,000 T/A Status: Construcción  
500,000 T/A Status: Ingeniería  
400,000 T/A Status: Planeación.

(2) No incluye Maquila.

Cuadro 4.25



CUADRO 6.26  
ETILENO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
acetaldéhidó	99,160	106,560	125,985	184,260	228,330	284,160	306,360	317,460
dicloroetano	121,689	132,227	141,457	198,095	269,060	284,867	300,676	300,706
etilbenceno	44,380	49,630	54,880	87,780	102,130	107,380	112,630	112,630
óxido de etileno	129,800	140,800	179,300	294,800	316,800	338,800	360,800	360,800
polietileno alta densidad	110,000	110,000	129,250	198,000	247,500	308,000	319,000	330,000
polietileno baja densidad	329,100	346,500	372,900	526,900	584,100	679,800	777,700	812,900
cloruro de etilo	-	-	-	8,663	13,200	14,850	16,500	16,500
ajuste (1)	66,658	70,781	80,215	119,750	140,737	161,254	173,304	179,885
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>900,787</b>	<b>956,498</b>	<b>1,083,987</b>	<b>1,618,248</b>	<b>1,901,857</b>	<b>2,179,111</b>	<b>2,368,970</b>	<b>2,430,881</b>
<b>OFERTA</b>								
Producción								
Planta I Reynosa (27,210 T/A)	27,210	27,210	27,210	27,210	27,210	27,210	27,210	27,210
Planta I Pajaritos (27,210 T/A)	27,210	27,210	27,210	27,210	27,210	27,210	27,210	27,210
Planta II Pajaritos (182,000 T/A)	182,000	182,000	182,000	182,000	182,000	182,000	182,000	182,000
Planta Pasa Rica (182,000 T/A)	182,000	182,000	182,000	182,000	182,000	182,000	182,000	182,000
Planta La Cangrejara (500,000 T/A)	400,000	450,000	500,000	500,000	500,000	500,000	500,000	500,000
Planta Morelos (500,000 T/A)	-	-	175,000	400,000	450,000	500,000	500,000	500,000
Planta L. del Ostión (500,000 T/A)	-	-	-	300,000	400,000	450,000	500,000	500,000
Planta Dos Bocas (400,000 T/A)	-	-	-	-	280,000	320,000	360,000	400,000
Planta Olefinas (500,000 T/A)	-	-	-	-	-	350,000	400,000	450,000
<b>Producción Total</b>	<b>818,420</b>	<b>868,430</b>	<b>1,093,420</b>	<b>1,618,420</b>	<b>2,048,420</b>	<b>2,538,420</b>	<b>2,678,420</b>	<b>2,768,420</b>
<b>Déficit</b>	<b>82,367</b>	<b>88,078</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Excedentes</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>9,433</b>	<b>172</b>	<b>146,563</b>	<b>359,309</b>	<b>309,450</b>	<b>337,539</b>

(1) Se refiere a ajuste por eficiencia de plantas, mermas y pérdidas; representa 7.4 del consumo total.

ETILENOMaterias Primas:

## ETANO

## Disponibilidad:

Todo el Etileno que se produce en el País deriva del Etano, excepto pequeñas cantidades que se separan del Gas seco obtenido en la Desintegración Catalítica de Gasóleos Pesados y que se utiliza para elaborar Etilbenceno.

El Etano forma parte del Gas Natural. Su uso en el Sector Petroquímico es exclusivamente para elaborar Etileno. Se obtiene separándolo aquél por absorción o por enfriamiento a muy bajas temperaturas en las plantas criogénicas y posterior destilación. El contenido de Etano en el Gas Natural varía para cada yacimiento, por lo que su producción depende del volumen de Gas Natural procesado, su contenido de Etano y la Tecnología empleada en su separación.

Petróleos Mexicanos puso en operación en 1977 la Planta criogénica de Poza Rica con capacidad de 227,000 T/A y en 1980 dos Plantas criogénicas en Cactus, CMIS, con capacidad de 1,120,000 T/A en donde se separan en fase líquida Etano y más pesados.

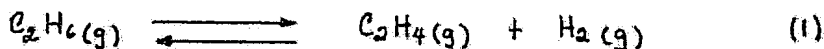
La demanda futura de Etano, aumentará en forma directamente proporcional a la producción de Etileno.

Para satisfacer esta demanda, Petróleos Mexicanos pondrá en operación durante 1985 la Planta Fraccionadora de Líquidos con capacidad de 704,880 T/A de Etano, actualmente en construcción en el complejo Petroquímico de Morelos.

ETILENO

## REACCION.

Deshidrogenación de Etano de acuerdo con la reacción:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = +32822$$

$$\Delta F_{298}^{\circ} = 24142$$

$$\Delta H_{1110}^{\circ} = +34520$$

$$\Delta F_{1110}^{\circ} = -1120$$

La reacción es intensamente endotérmica y debe llevarse a efecto a temperaturas del orden de  $1500^{\circ}\text{F}$  ( $1090^{\circ}\text{K}$ ) - para obtener una buena conversión del Etileno. La reacción - se favorece por una presión baja. La constante de equilibrio en atmósferas es:

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6}} \quad (2)$$

Los valores de  $K_p$  calculados de datos térmicos están graficados en la fig. No 4.46 con datos experimentales de Kis tiakowsky y Nickle.

Se obtiene una línea recta en la cuál el  $\log K_p$  está dado por la ecuación:

$$\log K_p = 7.046 - \frac{7495}{T} \quad (3)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $^{\circ}\text{K}$ .

Los rendimientos en el equilibrio del Etileno a presión atmosférica están graficados en la fig. No. 4.47 en función de la temperatura.

Se dan datos similares para otras olefinas.

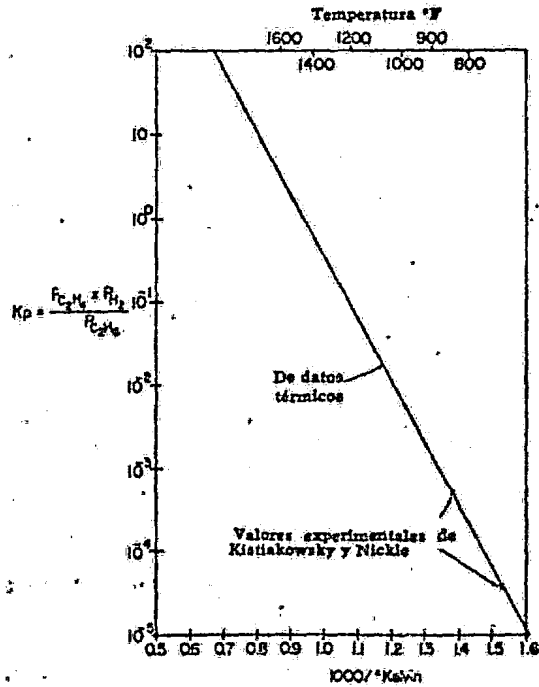


Fig. No. 4.46 Constante de equilibrio para la deshidrogenación de etano

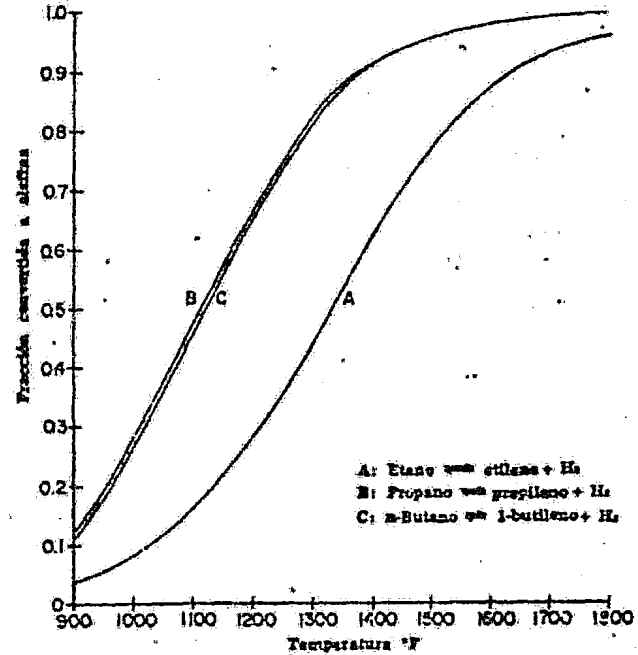


Fig. No. 4.47 Rendimiento en equilibrio de etileno, propileno y butileno.

Nótese que para el caso de Etileno el equilibrio es el menos favorable.

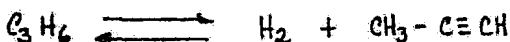
Pequeñas cantidades de Acetileno se forman a las temperaturas empleadas en la fabricación del Etileno. Las reacciones posibles son las siguientes:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = +41698$$

$$\Delta F_{298}^{\circ} = +33718$$

$$\Delta F_{1100}^{\circ} = 9179$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = +39440$$

$$\Delta F_{298}^{\circ} = +31323$$

$$\Delta F_{1100}^{\circ} = +7420$$

Las reacciones del Acetileno son muy endotérmicas, y

el rendimiento de Acetileno no es muy importante a temperaturas menores de 2000° F.

#### Reacciones Laterales.

Es posible obtener reacciones laterales, las que reducen el rendimiento de Etileno.

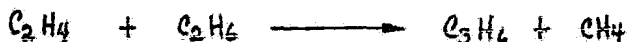
Son ejemplos:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -15542$$

$$\Delta F_{298}^{\circ} = -16420$$

$$\Delta F_{1100}^{\circ} = -16840$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -5270$$

$$\Delta F_{298}^{\circ} = -5572$$

$$\Delta F_{1100}^{\circ} = -6440$$

En la práctica la deshidrogenación del Etano se efectúa a temperaturas de 1500° F ó aproximadamente 1100° K. Bajo estas condiciones, el equilibrio es favorable a la producción de Metano, Propano, Propileno, etc., por reacciones laterales. El éxito de la deshidrogenación industrial del Etano depende-

de alcanzar un equilibrio parcial en la reacción Etano-Etileno, pero sin llegar a ningún equilibrio sustancial en las reacciones laterales del Etano y Etileno.

Por lo general, un problema de este tipo puede resolverse usando el catalizador apropiado para promover las reacciones deseables e inhibir las que no se desean. Se ha hecho bastante trabajo en el campo de la Deshidrogenación catalítica de las Parafinas, y se ha encontrado que los catalizadores de alúmina-cromita favorecen la mayoría de las reacciones. Sin embargo, en el caso del Etano, las temperaturas requeridas por consideraciones de equilibrio son tan altas que la velocidad de Deshidrogenación no presenta problemas.

Si bien un catalizador podría concebitamente reducir las reacciones laterales, los que a la fecha se han investigado no reducen en forma apreciable esas reacciones. En consideración a que el agente catalítico es caro, aumenta el tamaño y el costo del equipo, y debe regenerarse periódicamente debido a los depósitos de Carbón que se le forman en la Deshidrogenación del Etano, no se recomienda el uso de un agente catalítico.

La tabla No. 4.7 da las composiciones típicas cuando el Propano, Butano, y Etano se crackizan térmicamente para producir Etileno.

Los productos varían del Hidrógeno al  $C_5$  y mayores. Estos datos comúnmente se analizan en términos de lo que se llama "Aproximación al Equilibrio". Esto se obtiene dividiendo la constante de Equilibrio aparente calculada de la presión total y de la composición del gas por el valor teórico de  $K_p$

Alimentación, mol %						
$C_2H_4$	0.6	0.6	1.5	1.8	—	—
$C_2H_6$	99.3	99.2	96.8	96.4	0.5	—
$C_3H_8$	0.1	0.2	1.4	1.4	—	—
$C_4H_{10}$	—	—	0.3	0.4	98.1	0.1
$n-C_5H_{12}$	—	—	—	—	1.4	97.2
$iso-C_5H_{12}$	—	—	—	—	—	2.5
$C_6H_{14}$	—	—	—	—	—	0.2
Moles de $H_2O$ /100 moles de alimentación	15.0	40.3	30.0	94.0	45	32
Presión de salida, psig	8.5	8.3	27.5	27.5	8.5	9.1
Temperatura de salida, °F	1406	1532	1400	1525	1495	1500
Producto de conversión						
$H_2$	31.3	37.8	29.8	36.9	15.1	11.4
$CH_4$	3.3	6.5	5.5	10.9	37.4	37.5
$C_2H_4$	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4
$C_2H_6$	30.5	35.8	30.1	33.8	28.9	28.6
$C_3H_8$	32.6	18.0	32.8	16.8	7.0	6.4
$C_4H_{10}$	0.6	0.9	0.7	0.7	6.8	11.1
$C_5H_{12}$	0.2	0.2	0.2	0.1	5.4	0.6
$C_6H_{14}$					0.2	2.2
$C_2H_4 + C_2H_6$	0.3	0.5	0.4	0.7	0.9	1.8
Moles/100 moles de alimentación	147.4	162.5	144.8	160.1	175.3	215.2
$C_2$ + líquido y carbón, % en peso de alimento	1.0	2.0	1.9	5.9	10.3	13.0
Conversión, % del alimento	51.7	70.5	50.9	72.8	90.2	93.0
Aproximación al equilibrio	0.324	0.541	0.49	0.73	0.49	0.51

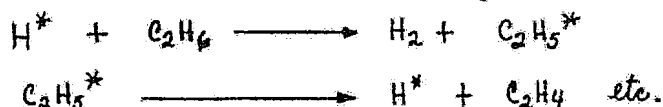
Tabla No. 4.7 Composiciones típicas del crackizado de gases.

a temperatura dada. La aproximación al equilibrio es una medida de la plausibilidad de los datos de rendimiento y también indica la cuantía en que han tenido lugar las reacciones laterales.

#### Cinéticos.

La cinética de la Deshidrogenación de las Parafinas ha sido muy estudiada ya que las reacciones tienen interés teórico y comercial.

La descomposición del Etano es una reacción en cadena en la que los promotores son los átomos de Hidrógeno y Radicales Etilicos. La cadena de descomposición es como sigue:



La descomposición es de Primer Orden con una energía de Activación total de 75000 cal/mol.

Sin embargo, en la práctica, el cracking de los hidrocarburos a Etileno se controla deliberadamente de manera que no se alcance el equilibrio en la reacción de Deshidrogenación del Etano. Esto se hace para prevenir un exceso de Reacciones laterales que disminuyen el rendimiento de Etileno y aumentan el depósito de coque en las estufas.



### Separación.

#### Etileno por cracking térmico de hidrocarburos.

El proceso típico se muestra en la Fig. No. 4.48

Los gases de refinería consistiendo principalmente de Metano, Etano, Etileno, Propano y Propileno, se mezclan con gases de cracking y se comprimen de 100 a 200 psig. mediante un compresor de múltiples pasos equipado con enfriadores y separadores de líquidos.

El gas comprimido se lava con Etanolamina para eliminar impurezas ácidas como el  $H_2S$  y  $CO_2$ , y un lavador cáustico funciona como una unidad de pulido para eliminar cualquier -- traza de azufre. Si la concentración de gases ácidos es pequeña, se puede evitar el absorbedor de Etanolamina dejando sólo el lavador cáustico.

Si el Etileno producido debe usarse para la manufactura de Polietileno, los compuestos de Acetileno deben reducirse a 20 ppm. ó menos en la Olefina final. Esto puede lograrse en dos formas generales. Si se desea recuperar el Acetileno, la corriente de Etileno puede lavarse con un solvente como la Dimetilformamida y el Acetileno recuperarse por la técnica convencional de absorción-desabsorción.

En éste caso el Acetileno es un subproducto valioso. Sin embargo en muchos casos el Acetileno está presente en cantidades tan pequeñas que no vale la pena recuperarlo y simplemente se destruye mediante hidrogenación catalítica de las -- Diolefinas y Acetilenos a Mono-olefinas. Bajo éstas condiciones, la unidad de purificación se coloca casi al principio --

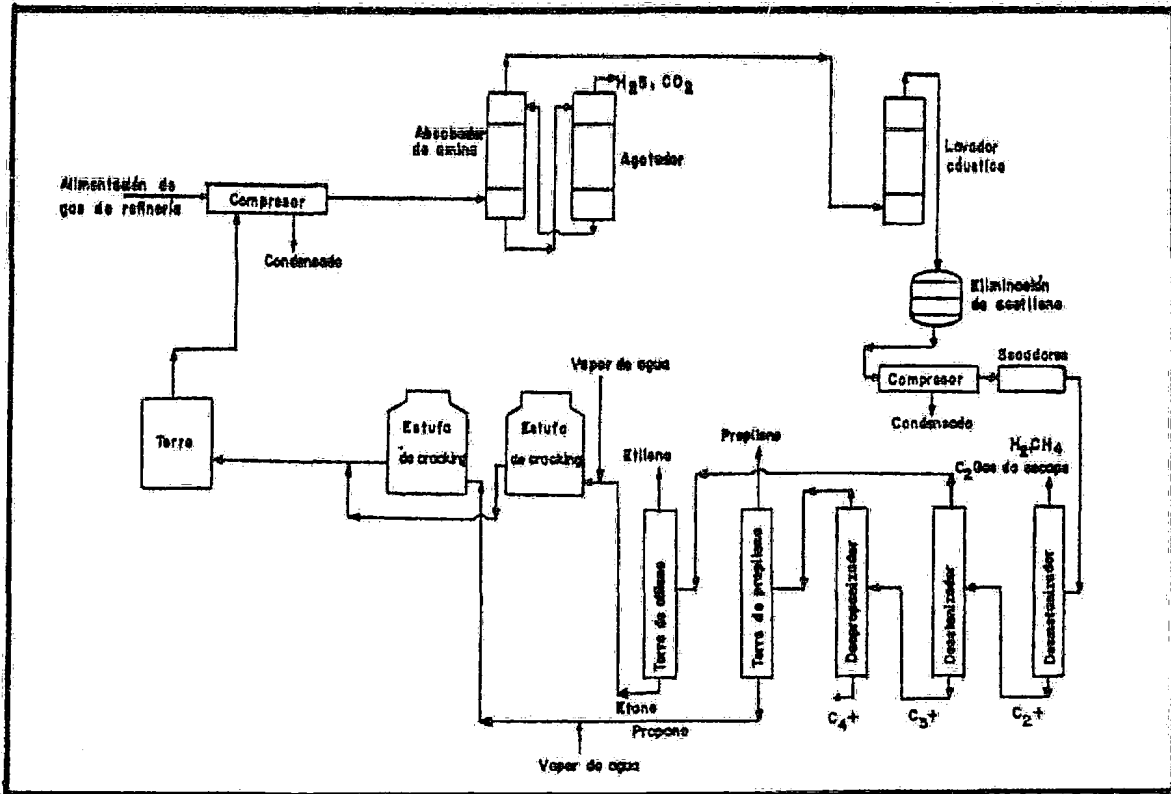


Fig. No.4.48 Proceso típico de Etileno.

del proceso para utilizar el Hidrógeno que ya está presente en las corrientes gaseosas y para permitir la recuperación - subsecuente de cualquier Etileno ó Propileno producido por -- la Hidrogenación. Si bien se han usado varios tipos de catali- zador, el mejor parece ser una combinación de Niquel, Cobalto y Cromo en una base rugosa de refractario de Alúmina-Sílice.

El rango preferido de temperatura es de 300 a 400<sup>o</sup>F para la mayor selectividad; la presión tiene un rango de 50- a 500 psig. y el Espacio-Velocidad normalmente varía de 1000 a 3000  $\text{pie}^3/\text{hr.} \times \text{pie}^3$  catalizador. La concentración de los - compuestos Acetilénicos puede reducirse desde varios porcen- tajos a menos de 5 ppm., con menos de 1% de pérdida de Etileno por Hidrogenación. Si bien el catalizador debe regenerar- se periódicamente, se han logrado ciclos de 2 años en opera- ciones comerciales.

Después de eliminar el Acetileno, el gas se recompri- me de 400 a 600 psig., se refrigera para condensar humedad e hidrocarburos pesados y se envía a través de una batería para secadores para reducir la humedad a niveles muy bajos. La e- liminación de la humedad es extremadamente importante para e- vitar la formación de hielo ó hidratos sólidos de hidrocarbu- ros en las torres fraccionadoras a baja temperatura. Comúnmen- te se usa Alúmina y Sílica gel para eliminar la humedad; en - algunas plantas se han usado mallas moleculares. Otras han u- sado un sistema de 2 pasos, como en el primer paso se usa un- líquido como el Trietilenglicol para eliminar la mayoría del- agua, y el secado final se hace con Alúmina activada.

Desmetanizador.

El Hidrógeno y el Metano se separan de los gases del proceso y generalmente se queman en la caldera después de recuperar su valor refrigerante. Esta demetanización es la operación más crítica en la recuperación de Etileno, ya que cualquier  $C_2$  ó hidrocarburos más pesados que arrastran la mezcla  $H_2-CH_4$  se perderán. Se han ideado tres métodos generales para lograr ésta separación, a saber, absorción en aceite, hipersorción y fraccionación a baja temperatura.

La absorción de aceite implica el uso de aceites altamente aromáticos para eliminar tanto las parafinas  $C_2$ , como otras más complejas, el Hidrógeno y el Metano pasan a través del sistema sin absorberse.

La absorción tiene lugar a presión ordinaria de 450 a 500 psig, seguida por un agotamiento de los gases del solvente de 430 a 460<sup>o</sup>F. El segundo método de desmetanización - fué desarrollado por la UNION OIL CO. de California, y se conoce como el proceso de "Hypersorption". Este proceso involucra el uso de un lecho móvil de carbón activado para absorber la fracción  $C_{2+}$  de la mezcla de gases.

La ESSO Research and Engineering Co. modificó un poco, el proceso mediante la substitución de un adsorbente en estado fluido; ésta modificación se conoce como el proceso - "Fluid Char Adsorption" (FCA).

Aún cuando la absorción en aceite y la hipersorción - han operado con éxito, los procesos ahora en uso comercial para prácticamente todas las nuevas instalaciones involucran - la fraccionación a baja temperatura.

En éste proceso, el gas a una presión de 400 a 600 psi intercambia calor con diferentes corrientes del proceso refrigerándose posteriormente, usando como refrigerantes Propileno y Etileno para condensar la mayoría de los hidrocarburos  $C_{2+}$ . La mezcla de líquido y vapor entra luego al desmetanizador en el cual se mantiene una temperatura en la parte superior de -90 a -140°F. Mediante fraccionación, usando relaciones de reflujo relativamente bajas y de 20 a 30 platos en las torres, la mayoría del Metano y del Hidrógeno se agotan en el líquido de manera que sólo pequeñas cantidades de Etileno están presentes en el producto que va destilado.

Los picos de Etileno en el destilado son del 4-5% del Etileno producido en las hornas de cracking.

Los fondos del desmetanizador pasan a un segundo fraccionador el que separa la fracción  $C_2$  de la fracción  $C_{3+}$  a presiones de 200 a 400 psig, usando de 30 a 40 platos con una temperatura en la parte superior cercana de 0 a -10°F. La fracción  $C_2$  destilada se divide luego en Etileno y se recircula - Etano usando de 50 a 60 platos con una temperatura elevada cercana a 0°F. Si no se emplean facilidades adicionales para eliminar el Acetileno, la mayoría de éste compuesto aparecerá en las corrientes de Etileno. Cualquier cantidad de Metano que pase a través del desmetanizador se presentará como diluyente en el Etileno producido. Sin embargo, bajo buenas condiciones de operación la pureza del Etileno puede ser del 99.9% de  $C_2H_4$ .

Los fondos de  $C_{3+}$  del desmetanizador pueden manejarse en diferentes formas. Dependiendo de la demanda, el método más simple es venderlo como gas GLP ó como otro combustible.

Una segunda alternativa es recircular este material a través de un horno de cracking para producir más Etileno. Esta no es una práctica particularmente buena ya que el Propileno no es la mejor materia prima para producir Etileno. Una tercera alternativa es pasar esta fracción a través de una unidad de polimerización catalítica para producir polímeros de bajo peso molecular del Propileno que pueden usarse en mezclas de gasolina y como materias primas para otras sustancias químicas.

La cuarta alternativa es la que se ilustra en la figura No. 4.46, es decir, usar dos fraccionadores adicionales para separar el Propileno y usarlo como materia prima para productos químicos, el Propano para recircularlo a la unidad de cracking y una fracción de  $C_{4+}$  que puede usarse como combustible.

El acero al carbón se usa normalmente como material de construcción para todo el equipo del sistema de purificación, excepto del desmetanizador, el cual opera a tan baja temperatura que hace necesario un material resistente al choque, tal como el acero inoxidable ó el Níquel. Nótese que el diagrama de flujo ilustrado en la figura No. 4.46 omite todos los intercambiadores de calor intermedios. El éxito económico del proceso de fraccionación a baja temperatura depende de la eficiencia de recuperación de todos los valores de refrigeración en las diferentes corrientes del proceso. En la práctica es esencial el uso de un elaborado sistema de intercambio de calor entre las corrientes principales y secundarias para reducir los costos de potencia en las diversas unidades de refrigeración.

### Hornos de Cracking

Los hornos de cracking por lo general son de tipo tubular en los cuales los hidrocarburos se calientan externamente a fuego directo mediante la combustión de un gas apropiado. Para un máximo rendimiento de Etileno deben cumplirse algunas condiciones restrictivas. Primero, el tiempo de residencia dentro del horno debe ser aproximadamente de 0.6 a 1.3 seg. para maximizar la producción de Etileno y mantener las reacciones secundarias en un valor razonable.

Segundo, la temperatura debe controlarse cuidadosamente alrededor de  $1500^{\circ}\text{F}$  a la salida de los gases.

Tercero, puesto que la deshidrogenación del Eteno es reversible, los gases de reacción deben enfriarse rápidamente para prevenir una reducción en el rendimiento como resultado de la reacción inversa.

Cuarto, siempre hay presente la formación de Carbón, el cual cubre la parte inferior de la superficie de los tubos del horno reduciendo el coeficiente de transferencia de calor.

El rendimiento de Etileno en el horno puede aumentarse y el depósito de Carbón disminuirse mediante la adición de vapor de agua al hidrocarburo que se calienta el horno. La relación de peso entre el vapor de agua y el hidrocarburo varía de 0.2:1.0 para desdoblar el Eteno y Propeno hasta 1:1 para desdoblar naftas ó gasoil. Los efectos benéficos del vapor de agua son los siguientes :

(1) El vapor de agua reduce la presión parcial de todos los gases presentes, aumentando por lo tanto, la conversión a Etileno ya que la deshidrogenación se favorece a bajas presiones .

(2) Aumentando el volumen del gas, el tiempo de residencia de los gases en el horno se reducen.

(3) El vapor de agua ayuda a mantener los tubos limpios reaccionando químicamente con el Carbón para formar Monóxido de Carbono e Hidrógeno.

(4) Cuando se usan Naftas o materias primas más pesadas, cualquier cantidad de hidrocarburo líquido en la alimentación del horno aumentará el depósito de Carbón. El vapor de agua ayuda a lograr una completa vaporización de las materias primas pesadas reduciendo el depósito de Carbón.

La deshidrogenación de parafinas es una reacción fuertemente endotérmica; además, el reducido tiempo de residencia en el horno más el rápido enfriamiento de los productos de reacción requieren un flujo térmico muy grande y un gradiente pronunciado de temperatura. Los hornos de cracking generalmente se diseñan con una sección de convección en el área de los gases de combustión para precalentar (y también vaporizar si se usa Nafta) el alimento, y con una sección de radiación para terminar el calentamiento de hidrocarburo a la temperatura deseada y suministrar además el calor de reacción.

El diseño de un horno de cracking es bastante complicado debido al gran número de reacciones simultáneas que tienen lugar.

Los cálculos se hacen a menudo mediante la determinación de la temperatura de punto a punto, presión y composición de los hidrocarburos a medida que pasan a través de los tubos. Los cálculos pueden simplificarse usando computadores



análogicos en los cuales se simulan las condiciones existentes en el horno; Lichtemstein describe el diseño de un horno para cracking de Propano usando una computadora para simular 10 reacciones químicas simultáneas y 14 balances de materia.

Los hornos de cracking se fabrican comúnmente usando tubos sin costura de acero inoxidable de 18-8 como material de construcción. Puesto que los tubos en la sección radiante del horno están expuestos a las más severas condiciones, éstos deben ser de una aleación más rica tal como el "Incoloy"-21% Cr y 34% Ni.

El coque depositado en el interior de la superficie durante la operación aumenta la caída de presión a través del horno y reduce la conductividad térmica de la pared del tubo con el peligro de que aparezcan "puntos calientes" que ocasionen rupturas de los tubos. El coque depositado debe eliminarse a intervalos de uno a varios meses poniendo la unidad fuera de servicio e inyectando vapor de agua ó una mezcla de aire y vapor de agua a temperatura de 1600°F para quemar el coque.

Además de los hornos tubulares convencionales, se han usado otros diseños en un esfuerzo para mejorar la transferencia de calor a los hidrocarburos. La NOFTL OIL CO. y la PETROLIUM PETROLEUM desarrollaron calentadores de guijarros en los cuales el hidrocarburo se desdobla por contacto directo con los guijarros calientes, los cuales se recirculan mecánicamente entre el reactor y el calentador de guijarros; este proceso tiene la ventaja de que pueden usarse materias primas de alto peso molecular, y la temperatura puede aumentarse al punto donde el Etileno y el Acetileno se producen por pirólisis-

de los hidrocarburos. También se han usado el coque y la arena fluidizada como medio térmico. La MONSANTO CHEMICAL CO., usó un método para desdoblar el Propano; en éste procedimiento el desdoblamiento del Propano se logra mediante su burbujeo a través del Plomo fundido, lo que permite un control preciso de la temperatura de cracking.

### Enfriadores

Los hidrocarburos que salen del horno de cracking deben enfriarse rápidamente para evitar la reacción inversa del equilibrio del Etileno. Esto a menudo se logra simplemente pasando los hidrocarburos en forma directa a una torre de rocío en donde los gases se enfrían por contacto directo con agua ó aceite. Esta operación también condensa la mayoría del vapor de agua y cualquier hidrocarburo pesado presente en el gas. - La operación debe seguirse por un separador para separar las fases que se forman, es decir, agua, aceite y gas.

ETILENO

Tecnología: PULLMAN KELLOG

Aplicación: Un proceso para la producción de Etileno, y subproductos olefinas y aromáticos por pirólisis a vapor de hidrocarburos, por ejemplo, gas de refinería, Etano, Propano, Butanos, Refinados, Gasolina natural, Naftas ligeras y pesadas, Kerosina, Aceite Diesel, Gas de Aceites ligeros y pesados.

Producto: Etileno 99.98% mol, Propileno de alta pureza, Butadieno rico en C<sub>4</sub>, Gasolina de pirólisis, Hidrógeno, - Gas residual rico en Metano y Aceite combustible.

Descripción: El diagrama de flujo mostrado es típico para la producción de Etileno y otros subproductos por pirólisis de hidrocarburos líquidos de alimentación.

En los hornos de pirólisis la alimentación es combinada con vapor a alta temperatura de cracking para producir gas rico en olefinas. Se dispone de una variedad en el diseño de hornos.

Los últimos modelos de Kellog, incorporan tiempos de reacción por debajo de 0.1 seg. con altas temperaturas de salida (1600-1700<sup>o</sup>F) . Estas condiciones son las más favorables para las reacciones de formación de olefinas y producen un alto rendimiento en ellas.

Los gases de pirólisis son enfriados en el generador de vapor y más adelante enfriados en el fraccionador de pirólisis, donde el aceite combustible es separado de la corriente principal de gas.

Los gases enfriados son, entonces comprimidos en un compresor centrífugo de multietapas con enfriamiento de interetapas y eliminación de líquido entre éstas. Los vapores son enviados a los sistemas de eliminación de gas ácido y -secado. El efluente de los secadores es alimentado al desmetanizador donde la corriente rica en Hidrógeno es eliminada. Una parte de ésta corriente rica en Hidrógeno es ultrapurificada para uso catalítico en convertidores.

El desmetanizador fracciona Metano e Hidrógeno a partir de componentes  $C_2$  y pesados. Los fondos del desmetanizador fluyen al desetanizador, donde los  $C_2$  son fraccionados. Hidrógeno es adicionado a la corriente principal y pasada a los convertidores de Acetileno para eliminar Acetileno del Etileno producido.

El efluente del convertidor pasa al separador de  $C_2$ , donde el Etileno es fraccionado de la corriente principal y los fondos de Etano son recirculados a pirólisis.

Se logra una recuperación de más del 99% de Etileno producido en el horno de pirólisis.

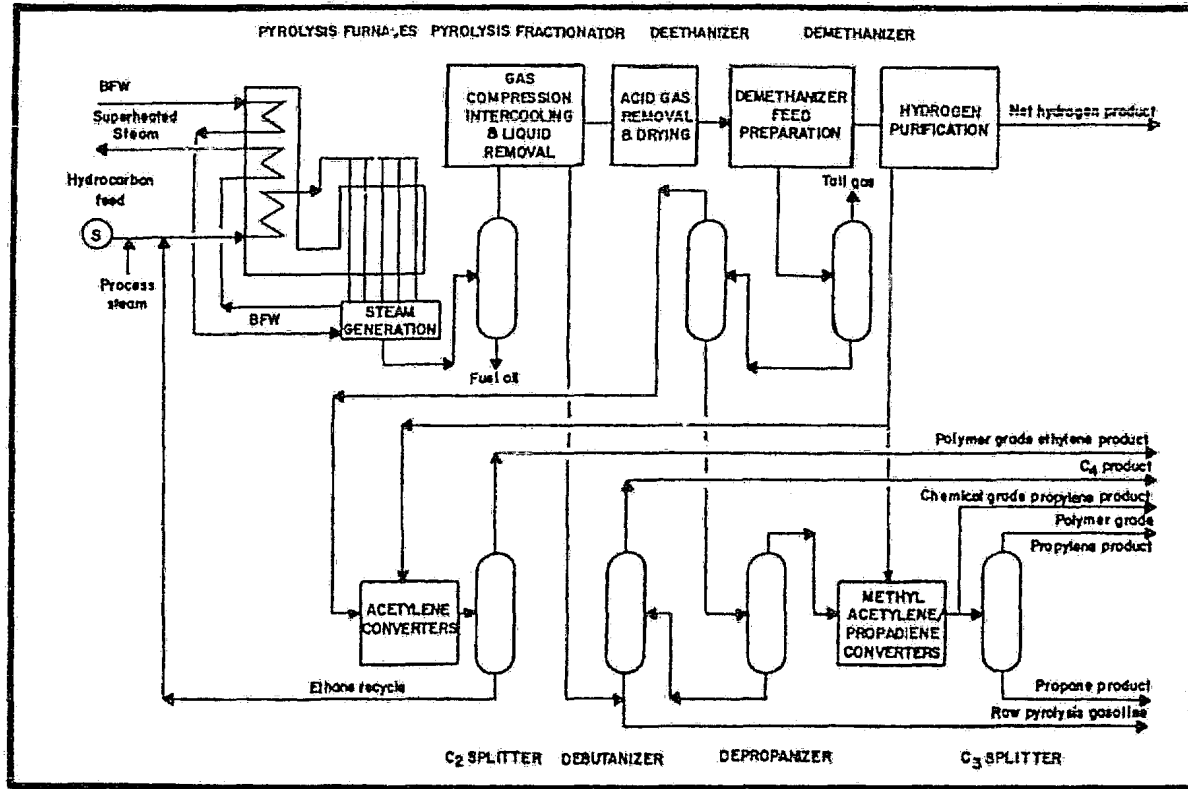
Los fondos del desetanizador, conteniendo  $C_3$  y materiales pesados, son presurizados al despropanizador donde la corriente principal separa  $C_3$  y la corriente de fondos  $C_4$  y pesados. La corriente principal es enviada a los convertidores de Metil Acetileno para eliminar el Acetato de Metilo y Propadieno. El efluente del convertidor puede contener de 92 a 94% mol de Propileno grado químico, o ser enviado al separador de  $C_3$  para producir Propileno 99% mol ó Propileno grado polímero.

Los fondos del despropanizador pasan al desbutanizador donde la corriente Butadieno-Butileno rica en  $C_4$  es separada de la gasolina de pirólisis rica en aromáticos.

La refrigeración es suministrada por un sistema en cascada Propileno-Etileno y por procesos de expansiones de gas.

Rendimientos: Rendimientos de Etileno arriba del 35% para Naftas y 30% para gases pueden lograrse dependiendo de la alimentación.

La fracción de productos  $C_3$  consiste de Propileno - 90-95% conteniendo un alto porcentaje de Butadieno. La fracción de gasolina de pirólisis conteniendo por lo menos 50% de compuestos aromáticos.



# ETILENO-PULLMAN KELLOGG

Fig. 1.1.12

ETILENO

Tecnología: C-E LUMMUS

**Aplicación:** Un proceso para la producción de Etileno grado polímero (99.9% vol). Los subproductos principales son: Propileno (grado químico ó polímero), corriente de Butadieno rica en C<sub>4</sub> y gasolina de pirólisis rica en aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>.

**Descripción:** El diagrama de flujo mostrado es apropiado para todas las alimentaciones, Etano en presencia de gasóleo, a excepto de lo siguiente:

**Sección de Pirólisis:** La alimentación de hidrocarburo es precalentada y separada (cracking) en la presencia de vapor en un horno tubular TCR (tiempo corto de residencia). Los productos resultantes salen del horno a 1400-1600<sup>o</sup>F y son rápidamente enfriados en la línea de transferencia de los cambiadores la cual genera vapor de alta presión. El sistema Pirólisis/Enfriamiento puede manejar el rango completo de alimentaciones de Nafta y Gasóleo.

El efuente del horno, después del enfriamiento, fluye a el fraccionador de gasolina donde la fracción de aceite pesado es eliminada de la gasolina y de la fracción ligera. No se requiere de fraccionador de gasolina cuando el cracking es solamente Etano y Propano.

**Compresión, Tratamiento de Gas Acido y Fraccionación:**

El gas natural proveniente de la torre enfriadora es comprimido en un compresor centrífugo de multietapas entre - 500 y 550 psig. Antes de entrar al sistema de compresión el Dióxido de Carbono y Acido Sulfhídrico son eliminados. Los hidrocarburos condensados en la primera carga de etapas de -

compresión son regresados a la torre enfriadora, siendo éstos condensados en las etapas posteriores separados y enviados a la torre despropanizadora.

El gas comprimido es entonces secado, enfriado y enviado a la torre desmetanizadora. Los fondos de la desmetanizadora van a la torre desetanizadora.

El Acetileno en la torre desetanizadora principal es hidrogenado ó alternativamente, el acetileno puede ser eliminado por extracción de solventes y recuperado. La corriente Etileno-Etano es fraccionada y el Etano de los fondos del fraccionador de Etileno es recirculado.

Los fondos de la torre desetanizadora y los fondos separados del sistema de carga de compresión son despropanizados. Los fondos de la torre despropanizadora son separados y mezclados con las corrientes de  $C_4$  y gasolinas ligeras. El Propileno grado polímero puede ser producido por medio de una purificación futura del despropanizador principal.

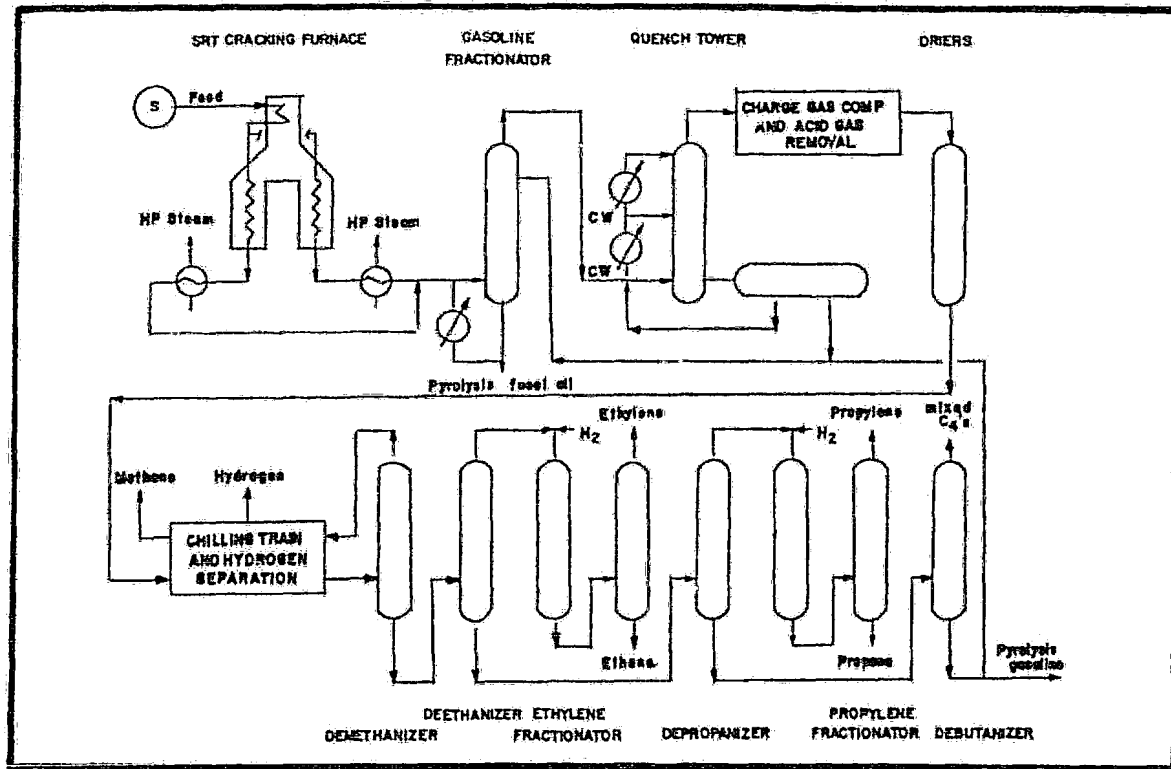
El sistema de refrigeración (no mostrado en el diagrama de flujo) consiste de un sistema en cascada de siete etapas utilizando Etileno y Propileno como refrigerante en dos ciclos cerrados.

Rendimiento: Los valores de rendimiento para varios tipos de alimentación incluyendo Etano se muestran a continuación:



ALIMENTACION	ETANO	PROPANO	n-BUTANO	RANGO	G A S O L E O		
				COMPLETO	LIGERO	PESADO	VACIO
				NAPTA			
Etileno % en peso	94	44.0	44.4	34.4	28.7	25.9	22.0
Propileno, %	1.4	15.6	17.3	14.4	14.8	13.3	11.4
Butadieno % en peso	1.4	3.4	4.0	4.9	4.3	5.4	5.5
Aromáticos % en peso	0.4	2.8	3.4	13.1	10.6	10.6	8.5

Los valores de rendimiento, representan típicamente -  
operaciones de alta severidad para maximizar la producción de  
Etileno. Si se desea; los subproductos pueden ser mejorados -  
por alteración de las condiciones de cracking.



# ETILENO-C-E LUMMUS

Fig. 1.5

## ETILENO

Tecnología: STONE AND WEBSTER ENGINEERING CORP.

( USC PROCESS )

Aplicación: Un proceso para la producción de Etileno y Propileno grado polímero, corrientes de  $C_4$ 's y aromáticos a partir de Etano, Propano, Butenos, Pentanos, Gasolina Natural, Naftas, Kerosina, Gasóleo y Destilados al vacío.

Descripción: El proceso mostrado USC ( conversión ultraselectiva ) para pirólisis con vapor, de naftas ó gasóleo de alimentación, y el sistema de fraccionación para producción de 99.95% de Etileno y 99.9% de Propileno como productos primarios.

Nafta ó Gasóleo es precalentado y cargado a un tubo-vertical del horno USC . La mezcla de hidrocarburos y vapor-diluido es calentada a 1550-1650<sup>o</sup>F y enfriada rápidamente por un cambiador "Quench". La selección de las condiciones de --cracking y el rápido enfriamiento logra altos rendimientos --de productos con una reducción en la formación de subproductos no deseables como Metano.

La alta eficiencia térmica es lograda por la generación de vapor a 900-2000 psig y 50-150 psi , por recuperación de calor del horno de gas combustible, del efluente del serpentín de cracking y del eliminador de aceite.

El efluente del serpentín pasa a una torre de fraccionación primaria para un final enfriamiento y separación --del aceite enfriado y aceite combustible, el cual es comprimido en un compresor centrífugo de multietapas a aproximadamente 500 psig.

Los gases ácidos son eliminados en el sistema de compresión y el hidrocarburo condensado es separado entre etapas y enviado al sistema de fraccionación.

El gas separado (cracking) es secado después en la etapa final de compresión y enfriado por un intercambiador con varias corrientes de proceso utilizando Propileno y Etileno como refrigerantes. El Hidrógeno-Metano son separados a 95% - mol de Hidrógeno y un gas residual rico en Metano. Los líquidos separados en la alimentación del sistema de enfriamiento son enviados al desmetanizador.

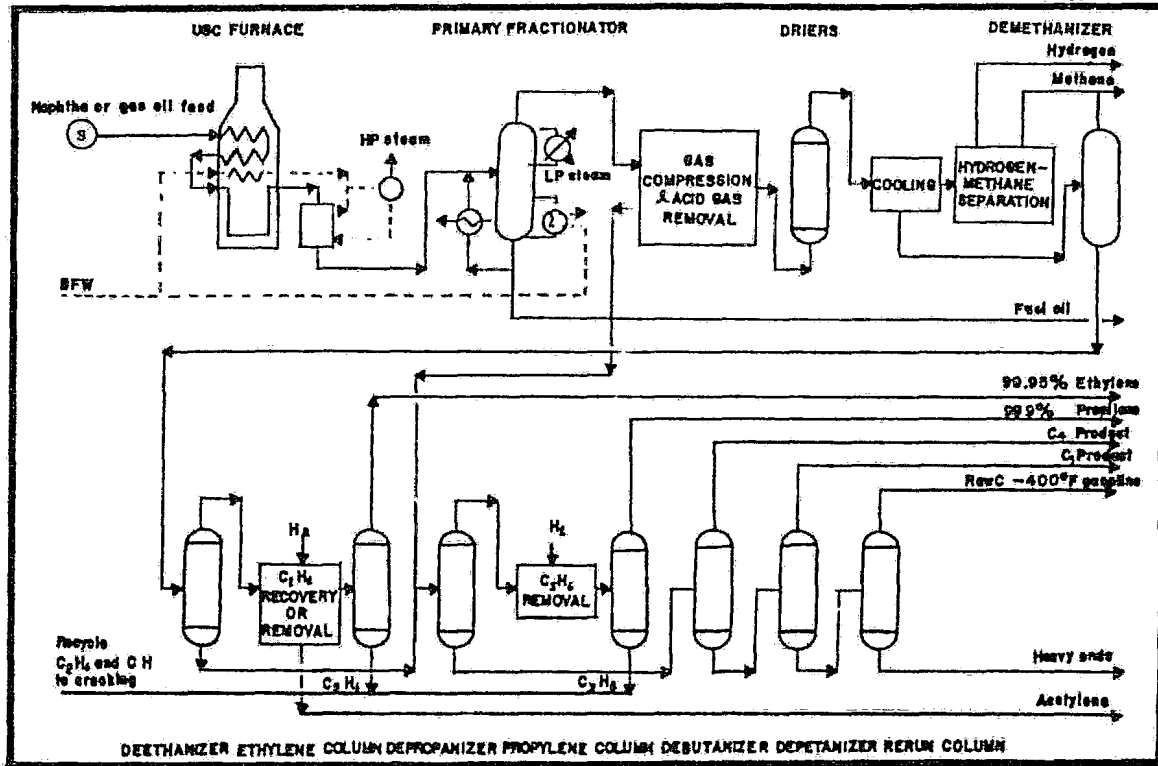
Los fondos del desmetanizador pasan al desetanizador donde  $C_{2's}$  son obtenidos principalmente hidrogenados para eliminar el Acetileno. El Acetileno libre de  $C_{2's}$  fluye al separador de Etileno donde 99.95% de Etileno es obtenido principalmente y la corriente de Etano de los fondos de la torre es recirculada a la unidad de cracking. El reflujo es condensado por un sistema de refrigeración externa Etileno-Propileno.

Los fondos del desetanizador son enviados al despropenizador donde se obtiene principalmente  $C_{3's}$  y posteriormente fraccionados a 99.9% de Propileno y Propeno.

La fracción de gasolina tratada rica en aromáticos -- puede ser utilizada como combustible para motor ó alimentarse a la unidad de extracción de aromáticos.

Rendimiento: Los rendimientos típicos para varios tipos de alimentaciones, incluyendo recirculación de Etano-Propeno de cracking son:

ALIMENTACION	NAFTA LIGERA	NAFTA TODOS TANCOS	REFOR- MADO	GLIOLFO PESADO	GASOLEO LIGERO	PARA- FINAS D-501.
% en peso de productos						
Etileno	40.3	31.7	32.9	28.3	25.0	28.3
Propileno	15.8	13.0	15.5	13.5	12.4	16.3
Butadieno	4.9	4.7	5.3	4.8	4.9	6.4
Aromáticos (BTX)	4.9	13.7	11.0	17.9	11.2	4.9



332

ETILENO-STONE AND WEBSTER ENGINEERING CORP.

ETILENO

Tecnología: LINDE AG

Aplicación: Un proceso para la producción de Etileno-grado polímero (99.95% mol) y Propileno (99.9% mol) a partir de hidrocarburos líquidos.

Descripción: El diagrama de flujo simplificado muestra una configuración típica del proceso provisto para alimentaciones líquidas, por ejemplo Naftas ligeras y pesadas, Kerosina, Gasóleos ligeros y pesados.

El hidrocarburo alimentado diluido con vapor, es precalentado y desintegrado en hornos tubulares. El diseño del horno Linde-Seal 3 es opcionalmente adaptado a los requerimientos específicos, por ejemplo, alta capacidad, alta severidad y alta selectividad.

Los hornos disponibles son los del tipo LSCC, LSSC ó LSUC.

Los gases calientes de pirólisis son rápidamente enfriados en cambiadores de línea de transferencia produciendo vapor de alta presión y por contacto directo con aceite frío. El futuro enfriamiento es llevado a cabo en la sección de prefraccionación: en el fraccionador primario la producción neta de aceite pesado es sacada de los fondos y de lado de la torre, mientras que el calor de desperdicio de la circulación del aceite es utilizado para producir vapor de proceso. El flujo de gases es enviado a una torre enfriadora con agua donde casi todo el vapor del proceso y gasolinas pesadas son condensados. El bajo nivel de calor en la circulación del agua de la torre enfriadora puede ser recuperado para otros pasos del

proceso.

El gas enfriado es comprimido a aproximadamente 478 - psig en un compresor centrífugo de multietapas con eliminación de gas ácido en interetapas.

Los componentes de gasolina condensada son separados del agua y estabilizados.

El gas de alta presión es secado por adsorción, enfriado por intercambio con Propileno refrigerante y las corrientes de recirculación enfriadas antes de entrar al desetanizador.

El gas principal (mínimo  $C_{2,s}$ ) es hidrogenado selectivamente para eliminar Acetileno y es entonces enfriado por Etileno refrigerante y las corrientes de recirculación frías, con el condensado empiezan a ser separadas a diferentes niveles de temperatura. El enfriamiento final del gas es logrado por re-vaporización de los condensados fríos expandidos, y los residuos del gas están representados por Hidrógeno.

Los condensados ricos en  $C_2$  a baja temperatura, son enviados al desmetanizador donde el Metano es recuperado como producto principal y los fondos son alimentados al separador de  $C_2$ , para obtener Etileno de alta pureza como producto en la parte superior de la columna. El Etano de los fondos es recirculado a pirólisis.

Los fondos del desetanizador, todos los  $C_3$  y los componentes pesados, son posteriormente tratados por varias etapas de separación para recuperar gasolina, Butadieno rico en  $C_{4,s}$  y Propileno grado polímero ó químico.

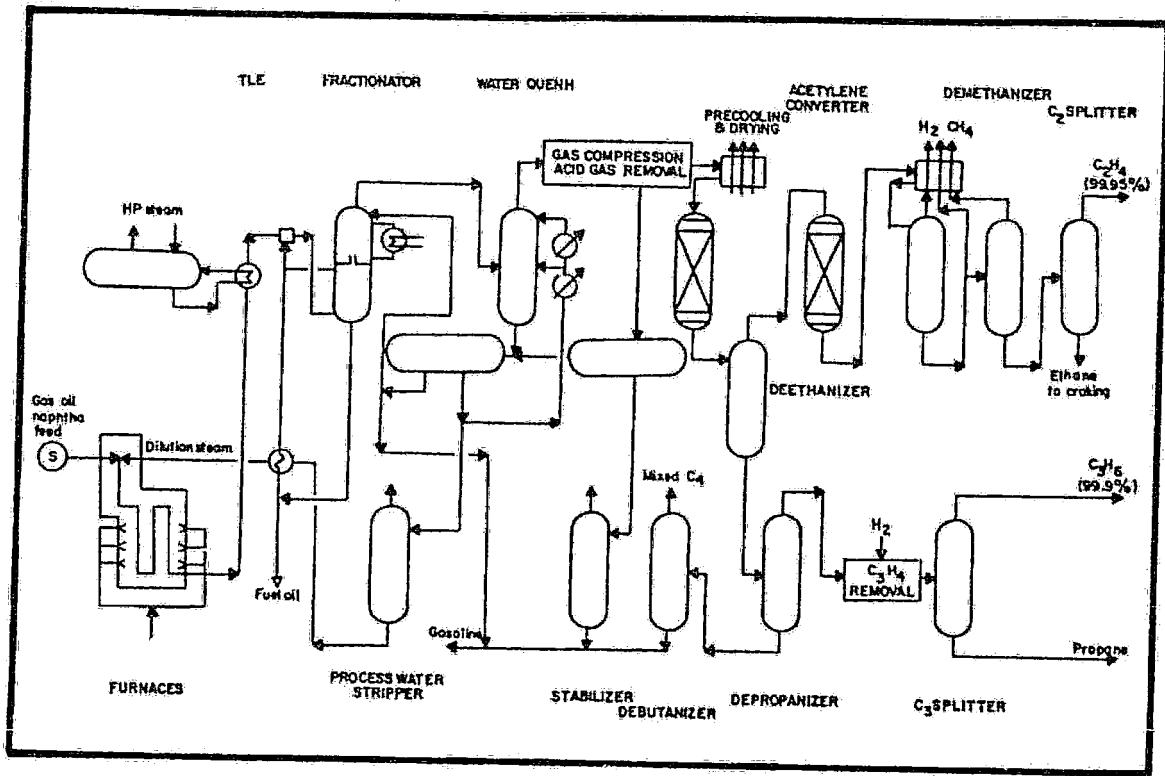
Los requerimientos de refrigeración son suministrados



por un circuito de compresores de Propileno y Etileno en un a rreglo en cascada, siendo ambos compresores de tipo centrífugo de multietapas.

Rendimientos: Los siguientes rendimientos típicos de Etileno pueden ser obtenidos a partir de varias alimentaciones cuando el Etano es recalcado:

	NAFTA LIGERA	NAFTA PR	GASOLIC (ADM)	GASOLIC (VACIO)
g en peso	40.4	33.1	27.6	22.7



ETILENO-LINDE AG

ETILENO

Tecnología: SCIENTIFIC DESIGN CO., INC.

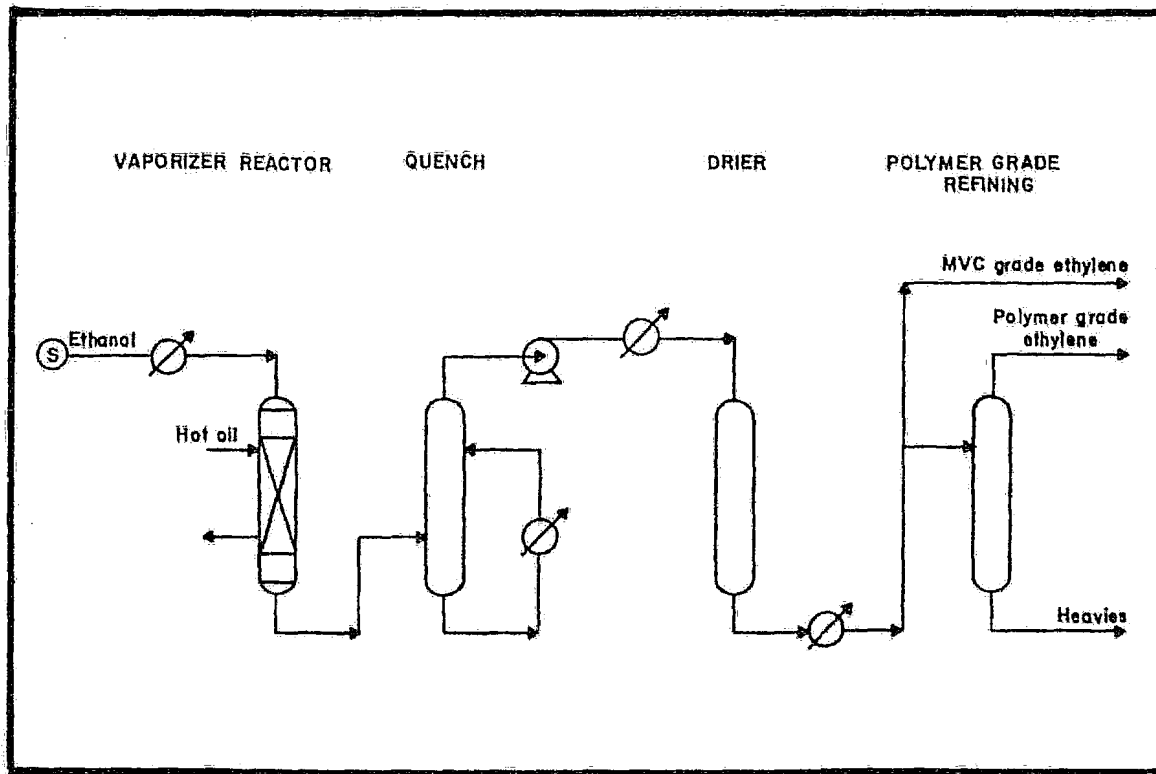
Aplicación: Un proceso para la manufactura de Etileno a partir de Etanol.

Descripción: El proceso es diseñado para aceptar Etanol grado fermentación u otra calidad en solución acuosa. Esta alimentación es vaporizada y pasada a través de un reactor lleno con un catalizador sólido de nuevo desarrollo. El calor de reacción es suministrado por un sistema externo de aceite de calentamiento.

Los productos del reactor son enfriados, comprimidos y secados.

Grado Cloruro de Vinilo: La conversión y selectividad del nuevo catalizador son tan altas que hay muy pocas impurezas en el efluente del reactor. Como resultado, la corriente del gas de salida al secador es lo bastante pura para ser usada directamente para la manufactura de Monocloruro de Vinilo.

Grado polímero: La adición de un sistema sencillo de purificación es todo lo que se requiere para obtener el producto grado Etileno, apropiado para la manufactura de Polietileno.



**ETILENO**—SCIENTIFIC DESIGN CO., INC.

FIG. No. 4.53

METANOLEspecificaciones:

Grado: 99.85 %

Gravedad Específica

No mayor a 0.7928

Color

No mayor al No. 5 en la  
escala Pt-Co.

Rango de Destilación

Menor 64°C

Ninguno

a 65.5°C

Ninguno

No volátiles

No mas de 0.005 g/100ml

Clor

Característico

Agua

No mas de 0.15 % en peso

Acidez (Acido Libre como Acético)

No mayor a 0.003 % en pe  
so (equivalente a 0.028-  
mg KOH por gramo de muestra

Acetona

No mayor a 0.003% en pe  
so.

METANOL  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	33,098	102,750	174,021	173,561	179,667
II. PORTACION	36,367	15,651	-----	-----	-----
EXPORTACION	-----	30,773	77,496	45,100	30,380
CONSUMO APARENTE	69,465	87,638	96,525	128,461	149,287
CRECIMIENTO C.A. %	(?)	26.2	10.1	33.1	16.2
CAPAC. INSTALADA	31,500	181,500	171,500	171,500	171,500

NOTAS: (1) Existen Proyectos por: 825,000 T/A Status: Planeación  
825,000 T/A Status: Ingeniería

(2) Las cifras de capacidad instalada se refieren a capacidad nominal.

(3) Productor: PENNY.

Cuadro 4.27

ONE

CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

DETALLE	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de								
acetato de vinilo	-	4,194	10,980	14,640	17,080	20,740	23,797	24,400
acrilato de metilo (1)	2,143	3,742	5,244	5,558	5,927	6,308	6,732	7,159
cloracetatos	11,929	12,714	13,157	13,790	14,442	15,109	15,828	16,469
ésteres metílicos de estirenilal (2)	219	219	219	219	219	219	219	219
éster metil terbutílico	-	-	-	7,770	16,650	18,870	21,090	22,200
formaldehído	43,148	54,637	60,275	66,166	71,092	76,491	82,276	88,278
metacrilato de metilo	5,572	6,012	6,517	6,987	7,488	8,021	8,589	9,194
metilaminas	8,848	21,496	22,684	23,815	24,887	26,032	27,218	28,507
parafina metílica	290	290	290	290	290	290	290	290
proteínas micelulares	-	-	-	-	80,500	92,000	103,500	115,000
terefalato de dimetilo	70,520	84,870	93,480	110,599	117,241	126,206	132,742	142,379
otros consumos y uso solvente (3)	19,077	20,976	23,085	24,935	26,941	29,141	31,484	34,044
consumo cautivo Pemex (4)	14,705	16,279	18,021	19,949	22,083	24,446	27,062	30,000
consumo como carburante	36,000	-	-	395,844	418,012	441,420	466,140	492,244
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>212,451</b>	<b>225,429</b>	<b>253,952</b>	<b>690,562</b>	<b>822,852</b>	<b>885,293</b>	<b>946,967</b>	<b>1,010,383</b>
Recuperación por transesterificación (6)	31,080	37,642	41,701	45,671	48,792	53,003	56,074	60,602
Recuperación por hidrólisis DMT (7)	4,920	4,920	4,920	4,920	4,920	4,920	4,920	4,920
Recuperación total	36,000	42,562	46,621	50,591	53,712	57,923	60,994	65,522
<b>CONSUMO NETO</b>	<b>176,451</b>	<b>182,867</b>	<b>207,331</b>	<b>639,971</b>	<b>769,140</b>	<b>827,370</b>	<b>885,973</b>	<b>944,861</b>
<b>OFERTA</b>								
<b>Producción</b>								
Planta I (21,500 T/A) San Martín Texmelucan	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000
Planta II (150,000 T/A) San Martín Texmelucan	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000
Planta III (825,000 T/A) Laguna del Ostión	-	-	-	577,500	660,000	742,500	825,000	825,000
Planta IV (825,000 T/A) Laguna del Ostión	-	-	-	-	288,750	660,000	742,500	825,000
<b>Producción Total</b>	<b>180,000</b>	<b>180,000</b>	<b>180,000</b>	<b>757,500</b>	<b>1,128,750</b>	<b>1,582,500</b>	<b>1,747,500</b>	<b>1,830,000</b>
<b>Déficit</b>	<b>-</b>	<b>2,867</b>	<b>27,331</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Excedente</b>	<b>3,549</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>117,529</b>	<b>359,610</b>	<b>755,130</b>	<b>861,527</b>	<b>885,139</b>

Tne

METANOL  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

---

- (1) Cifras de producción total de acrilatos, considerando que el acrilato de metilo representa el 32% del total
- (2) Considerando que se producirían 500 toneladas cada año de los ésteres metílicos de etilenglicol.
- (3) Otros consumos se refieren a: acetato de metilo, ftalato de metilo, fosfato de trietilo y salicilato de metilo
- (4) Se refiere al uso como anticongelante en las plantas de etileno y oriogénicas
- (5) Se considera que en 1983 se consumirán 30,000 ton/año, que en 1984 y 1985 no habrá consumo en este concepto por haber déficit y que de 1986 en adelante se usará un volumen equivalente al 7.5% del volumen de gasolina que se consumirá en el Valle de México, el que se estima en 114.9 miles de bln/día en 1986, 121.3 en 1987, 128.1 en 1988, 135.3 en 1989 y 142.9 en 1990
- (6) Se considera que por cada tonelada de politereftalato de etileno obtenido a partir de tereftalato de dimetilo se recuperarán 0.269 toneladas de metanol
- (7) Se considera que por cada tonelada de ácido tereftálico obtenido a partir del tereftalato de dimetilo se recuperaran 0.240 toneladas de metanol.



METANOLMaterias Primas:

GAS NATURAL SECO

## Disponibilidad:

Además del Gas Natural, se dispone de otras fuentes - de Metanol: El recuperado en la obtención de Polímero para -- Fibra Poliester obtenido del DMT y el recuperado en la Hidrólisis de DMT al elaborar Acido Tereftálico. (Ver cuadro Nos. - 4.15A y 4.2B)

## METANOL

### REACCION:

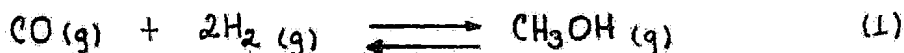
La síntesis de Metanol es similar en muchos aspectos a la síntesis de Amoníaco, puesto que la presión, temperatura y consideraciones termodinámicas son muy semejantes. Sin embargo, existe una diferencia esencial, relacionada con la posibilidad de reacciones secundarias. En la síntesis de Amoníaco, la interacción del Hidrógeno elemental y el Nitrógeno puede dar únicamente Amoníaco como producto de la reacción; en la reacción del Monóxido de Carbono y el Hidrógeno, es posible obtener muchos productos de los cuales el Metanol es termodinámicamente el menos favorable. La síntesis del Metanol es posible por el uso de un catalizador selectivo que promueve la reacción deseada e inhibe las reacciones secundarias.

La síntesis del Metanol se basa en los primeros estudios llevados a cabo por la Badische Anilin and Soda Fabrik de la reacción entre el Monóxido de Carbono y el Hidrógeno. Este trabajo mostró que se podía obtener como producto un líquido complejo que consistía de ácidos, aldehídos, cetonas, etc.; el Metanol estaba presente únicamente en cantidades muy pequeñas, sin embargo, en 1923, se encontró que el Metanol se transforma en el principal producto de la reacción cuando se emplea un catalizador  $ZnO-Cr_2O_3$  y cuando los gases de la reacción no se exponen al contacto del Hierro ó a sus aleaciones que producen Pentacarbonilo de Hierro por reacción con el Monóxido de Carbono. En los años siguientes, se llevó a cabo una extensa investigación en el mundo para desarrollar

un catalizador apropiado y determinar las óptimas condiciones experimentales para la síntesis comercial del Metanol.

#### Consideraciones Termodinámicas.

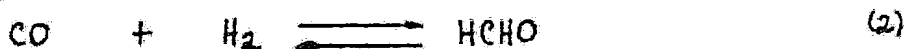
Las reacciones secundarias importantes son las siguientes:



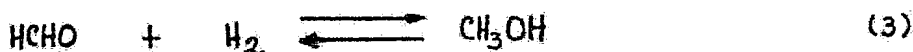
$$\Delta H_{600}^{\circ} = -24020 \quad \Delta F_{600}^{\circ} = 11300 \quad \Delta F_{700}^{\circ} = +17300$$

En la práctica se usan temperaturas de 600 a 900°K (aproximadamente 580 a 700°K).

La reacción total tiene lugar en dos pasos con la formación intermedia de Formol (Formaldehído) que se hidrogena a Metanol con las reacciones:

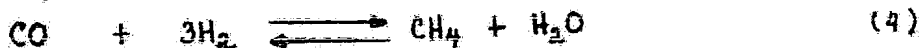


$$\Delta H_{600}^{\circ} = -2520 \quad \Delta F_{600}^{\circ} = +15140 \quad \Delta F_{700}^{\circ} = +18110$$



$$\Delta H_{600}^{\circ} = -21500 \quad \Delta F_{600}^{\circ} = -4010 \quad \Delta F_{700}^{\circ} = -10820$$

Las reacciones secundarias importantes son:



$$\Delta H_{600}^{\circ} = -52060 \quad \Delta F_{600}^{\circ} = -17290 \quad \Delta F_{700}^{\circ} = -11440$$



$$\Delta H_{600}^{\circ} = -41463 \quad \Delta F_{600}^{\circ} = -15728 \quad \Delta F_{700}^{\circ} = -11445$$



$$\Delta H_{600}^{\circ} = -9294 \quad \Delta F_{600}^{\circ} = -3930 \quad \Delta F_{700}^{\circ} = -3059$$

Además, son posibles otras reacciones secundarias como las siguientes:

(a) Posterior reacción del Metanol con el CO para producir alcoholes superiores y ácidos.

(b) Dos moléculas de Metanol pueden deshidratarse para formar Dimetil-éter.

(c) La deshidratación de alcoholes superiores dará olefinas.

(d) La reacción de ácidos y alcoholes puede formar ésteres, etc. Por lo tanto, es posible obtener una mezcla compleja de productos orgánicos dependiendo del catalizador y de las reacciones secundarias.

#### Constante de Equilibrio.

La constante de equilibrio para la síntesis de Metanol es :

$$K_f = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2} \quad (7)$$

Deben usarse fugacidades en lugar de presiones parciales debido a la alta presión que se emplea comercialmente.

En el rango de temperaturas de interés comercial, la constante de equilibrio basada en los datos térmicos es dada por la ecuación:

$$\log K = \frac{5304}{T} - 12.89$$

donde T es la temperatura absoluta en  $^{\circ}\text{K}$ . Los datos de equilibrio se graficaron en la figura No. 454. Los valores experimentales se basan en el trabajo de No. 100 y Dodge. A presión de 3 atm. se usó el otro equilibrio a presiones hasta de 500 atm.

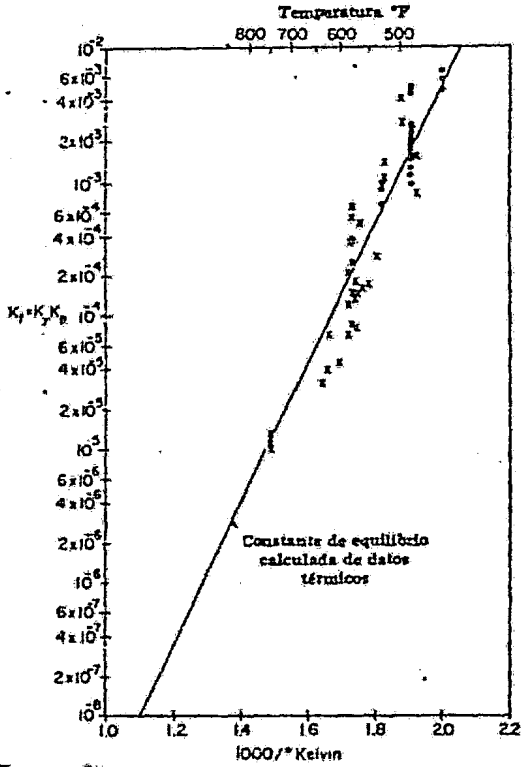


Fig. No.4.54 Constante de equilibrio para la síntesis del Metano.

las cuales se corrigieron por presión mediante los valores corregidos de  $K_f$ . Nótese que hay una considerable dispersión en los datos, lo que principalmente es el resultado de las dificultades de obtener el equilibrio en las reacciones de Metanol simultáneamente inhibiendo todas las otras reacciones.

### Catalizadores

En la literatura de patentes se describen muchos catalizadores diferentes para la síntesis de Metanol. Sin embargo en la práctica, sólo hay dos tipos importantes de catalizadores, aquellos basados en el ZnO y los otros basados en el CuO. El ZnO puro es relativamente un catalizador malo; su actividad puede aumentarse mediante la adición de un activador en la forma de un óxido fácilmente reducible. Los activadores que se han estudiado incluyen al  $Cr_2O_3$ , MgO, CdO,  $Al_2O_3$ ,  $ThO_2$  etc., sin embargo, el catalizador más importante es el ZnO activado con  $Cr_2O_3$ ; la actividad de este catalizador es mayor para una mezcla de 25 a 30% de Óxido Crómico, pero la composición usada comercialmente contiene cerca de 11% de Óxido Crómico, ya que tiene mejor selectividad que aquellos con mayor contenido de Cromo. Este catalizador puede prepararse por coprecipitación de los hidróxidos mezclados, por la reducción de Cromato de Zn ó por la simple mezcla mecánica de los dos óxidos. Sin embargo, la preparación de un catalizador eficiente es casi un arte, ya que tanto la actividad como la vida útil del catalizador se ven afectados por los métodos de preparación y activación del catalizador.

Otro tipo importante de catalizador para el Metanol se basa en el CuO. El Óxido Crómico no es un buen catalizador

Por cuando está puro, su actividad puede aumentarse añadiendo Oxido de Cromo, Zinc ó Aluminio, ó trazas de un álcali. El catalizador terciario  $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$  es también muy activo. Los catalizadores basados en el Oxido de Cobre son activos a temperaturas inferiores a  $570^\circ\text{F}$ , rango en el que el catalizador  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$  no tiene ninguna actividad apreciable. Sin embargo, los catalizadores de Cobre son muy susceptibles al envenenamiento y se desactivan fácilmente por sobrecalentamiento, por lo que son menos apropiados para uso comercial.

La selectividad de un catalizador para el Metanol es fuertemente afectada por la presencia de pequeñas trazas de impurezas.

La presencia de Hierro ó Níquel metálico promueve la formación de Metano, mientras que sustancias fuertemente alcalinas inhiben la producción de Metano pero favorece la síntesis de alcoholes superiores. La velocidad de reacción del Metano es apreciable únicamente a temperaturas mayores de  $750^\circ\text{F}$ ; a temperaturas menores se pueden tolerar en el catalizador pequeñas cantidades de Hierro.

La síntesis de Metano se favorece particularmente por la presencia de Níquel ó Hierro finamente divididos que pueden producirse por la descomposición térmica de Carbonilos metálicos de Hierro ó Níquel.

Por lo tanto, el Hierro y el Níquel y sus aleaciones solo pueden usarse en el convertidor de Metanol si éste es resistente al ataque por Monóxido de Carbono.

Los catalizadores basados en el ZnO no son muy sensibles a los venenos típicos, tales como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$ , As, etc.

Sin embargo, los catalizadores basados en sales de Cobre se envenenan rápida y permanentemente con compuestos de Azufre. Es interesante notar que el Nitrógeno que actúa como un inerte en la síntesis de Metanol no forma Amoníaco, y el Monóxido de Carbono es un veneno en la síntesis de Amoníaco.

### Cinética

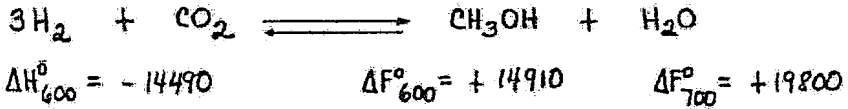
La cinética de la reacción de síntesis es bastante complicada. La reacción limitante en la síntesis parece ser la que se lleva a cabo entre las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador. Natta ha demostrado que los datos experimentales existentes pueden correlacionarse en términos de una reducción catalítica efectuada en una superficie trimolecular. La energía de activación para un catalizador de ZnO es de 27000 a 30000; para los catalizadores de Cobre se han reportado valores más bajos, 14000 a 18000.

Se ha observado que cuando un gas de síntesis contiene más CO que el valor estequiométrico, el rendimiento de Metanol se reduce más que el que podría predecirse termodinámicamente. De igual manera, cuando el H<sub>2</sub> está en exceso del valor estequiométrico, puede haber un aumento en el rendimiento de Metanol. La explicación parece ser de que el monóxido de carbono es más fuertemente absorbido que el Hidrógeno, de manera que para obtener una relación estequiométrica H<sub>2</sub>:CO en el catalizador, la relación en la fase gaseosa deberá aumentar. También se ha observado que pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub> en el gas favorecen la conversión a Metanol a mayores velocidades. Evidentemente, la presencia de CO<sub>2</sub> disminuye la formación de Dimetil-éter, retarda la descomposición de CO en CO<sub>2</sub> y permite un mejor control de la temperatura del gas de síntesis.



Metanol a partir del Dióxido de Carbono.

Es posible producir Metanol del Dióxido de Carbono mediante la reacción:



El equilibrio es menos favorable que en el caso del Monóxido de Carbono y el consumo de Hidrógeno es 50% mayor. Por lo que las únicas condiciones bajo las cuáles el proceso puede ser económico son aquellas en las que el Hidrógeno este disponible prácticamente sin costo, de manera que las materias primas baratas puedan compensar los menores rendimientos obtenidos.

## METANOL

### SEPARACION.

La figura No. 4.55 ilustra un proceso típico para la fabricación del Metanol; el gas de síntesis se produce en forma similar que en la síntesis de Amoníaco. Para la síntesis del Metanol, se usa presión más baja en el reformador; no hay reformador secundario y no se requiere una conversión posterior. La relación estequiométrica de  $H_2:CO$  es de 2:1, pero en la práctica, por lo general, es de 2.25:1.

Sin embargo, en la reacción de reformación del gas natural, la relación de Hidrógeno a Monóxido es de 3:1 para el  $CH_4$  puro. Por lo tanto, es necesario añadir  $CO_2$  al gas antes de reformarlo para reducir la relación Hidrógeno a Monóxido de Carbono al valor deseado.

Si el  $CO_2$  no está disponible de una fuente externa, puede obtenerse por lavado del gas de salida del reformador con una solución de Etanolamina.

Los gases reformados se enfrían con agua; el agua condensada se separa y el gas de síntesis se comprime a 4600-5500 psig. mediante un compresor reciprocante. El convertidor del Metanol está formado por un recipiente de alta presión provisto de un cambiador de calor interno, el cual precaliente el alimento y controla el calor de la reacción. El diseño general es muy similar al de un convertidor de Amoníaco. Los gases entran al catalizador alrededor de  $615^{\circ}F$  y a un espacio velocidad de  $25000 \text{ ft}^3/\text{hr}/\text{ft}^3$  de catalizador.

El Metanol crudo se condensa del gas de salida; el gas que no reaccionó se recircula y una pequeña parte se purga para eliminar inertes. Los gases disueltos se eliminan me-

diente flasheo del Metanol a presión atmosférica y el producto se purifica por destilación fraccionada.

Aceros al carbón y aleaciones bajas no pueden usarse en las partes internas del convertidor del Metanol ya que son fácilmente atacadas por el gas de síntesis con la formación de Carbonilo de Hierro. En un tiempo fué costumbre recubrir el convertidor y las líneas de proceso con Cobre o Bronce para prevenir el ataque del Monóxido de Carbono. Esto no fué enteramente satisfactorio debido a que éstos recubrimientos a menudo se rompían durante el proceso de despresurización debido al gas que se almacenaba entre el recubrimiento y el recipiente. También el Bronce y el Cobre son particularmente resistentes al calor y ha habido casos donde éstos materiales se fundían cuando la reacción de metanación salía de control. Por éstas razones actualmente es costumbre fabricar los convertidores de Metanol de Acero Inoxidable u otras aleaciones resistentes al calor, estructuralmente resistentes y que resistan bien el ataque químico del Monóxido de Carbono.

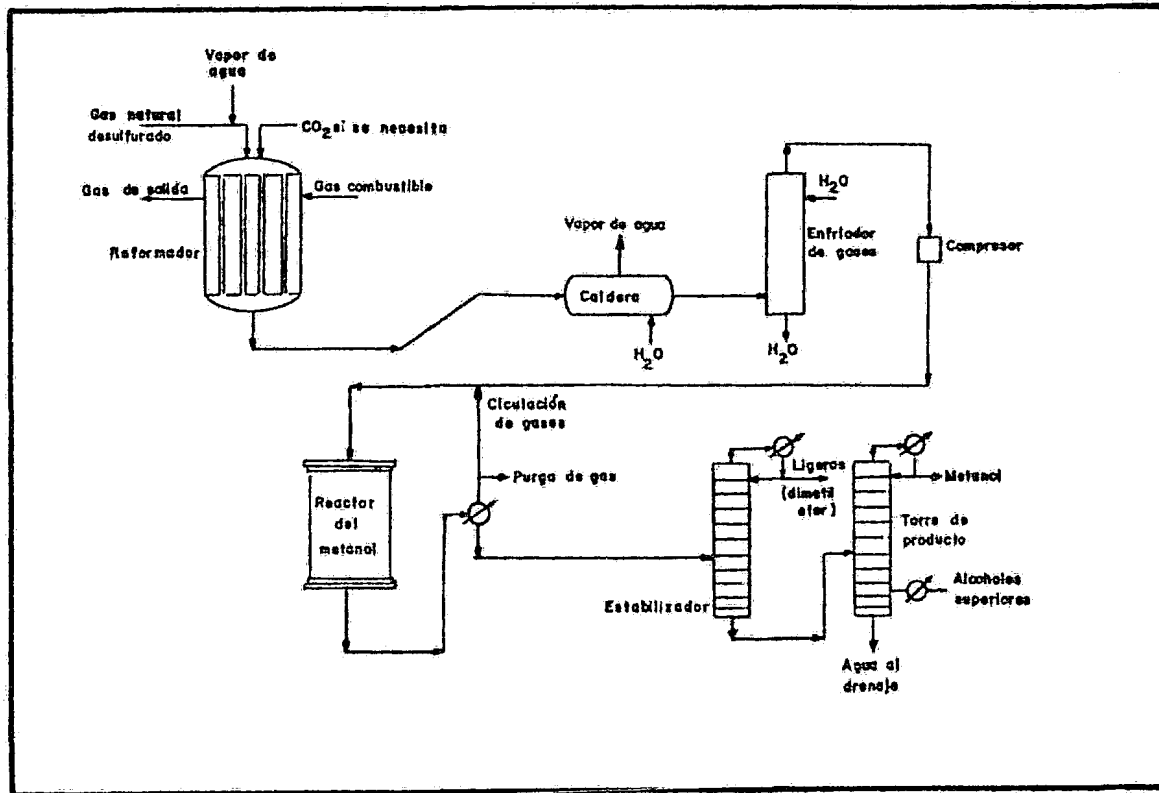


Fig. No. 1 Diagrama de flujo para la síntesis del Metanol.

METANOL

Tecnología: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

( Proceso ICI a Baja Presión )

Aplicación: Un proceso para la manufactura de Metanol grado químico ó grado combustible a partir de alimentación gaseosa, líquida ó sólida de hidrocarburos.

Descripción: (Reformación con Vapor). La alimentación es desulfurizada por procesos catalíticos de absorción, mezclado con vapor de proceso y enviado a un reformador tubular.

El gas reformado sale de los tubos a 800-850°C antes de pasar a la sección de recuperación de calor. Después de enfriar a temperatura ambiente es comprimido por un compresor centrífugo accionado por una turbina a una presión entre 500- y 100 atm. El gas de síntesis es incorporado al ciclo de síntesis el cual comprende de lo siguiente: convertidor; cambiador de calor; cambiador recuperador de calor; enfriador y separador. El producto crudo es destilado en dos ó tres columnas.

Las características principales del proceso son: alta estabilidad del catalizador de Cobre; diseño sencillo del convertidor y un sistema óptimo de recuperación de calor y destilación. El catalizador de síntesis opera en el rango de presión de 50 a 100 atm a 200-300°C y tiene una vida de 4 años.

El convertidor es un recipiente a presión conteniendo un lecho de catalizador.

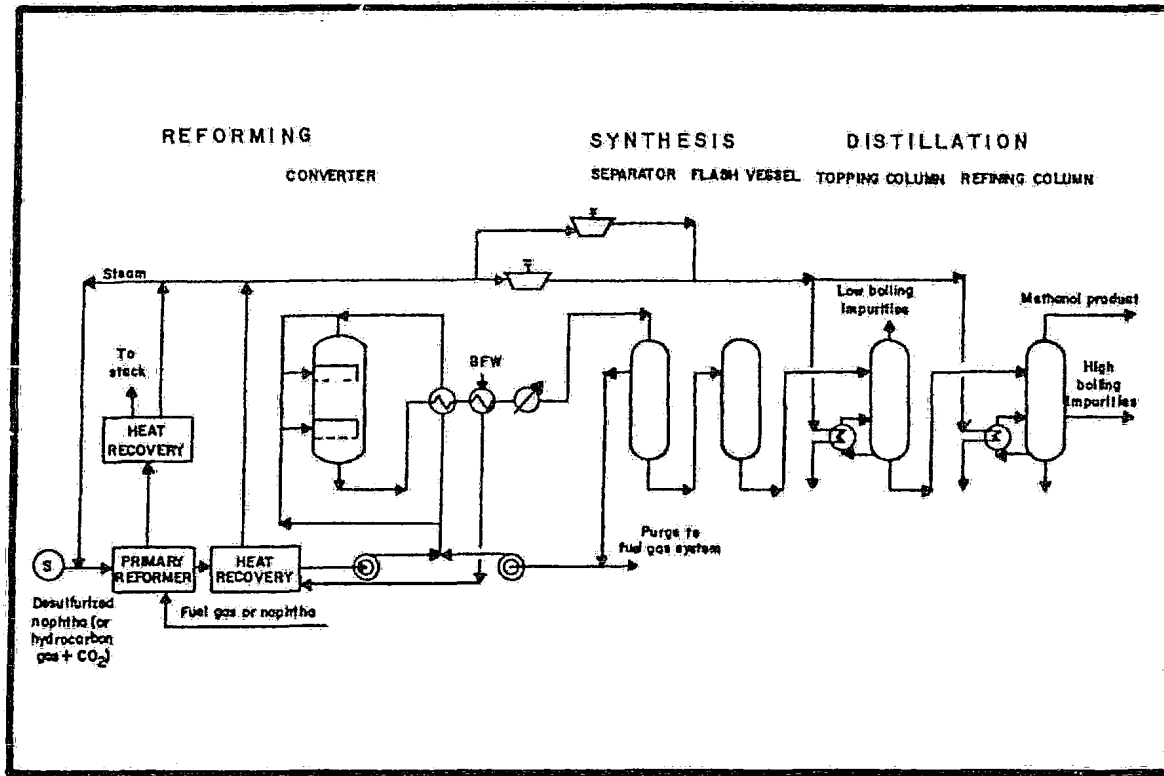
La reacción es enfriada por inyección de gas frío. El catalizador puede ser cargado a través de la parte superior del convertidor y descargado en la base en cuestión de horas. El calor de reacción es recuperado del efluente del converti-

dor para precalentar a alta presión el agua de alimentación del calentador. El sistema global de recuperación de calor involucra el reformador y el ciclo de síntesis, juntos, el sistema de energía es optimizado para obtener un máximo uso del calor en todos los niveles de temperatura, logrando máxima economía en el consumo de alimentaciones.

Un sistema de dos ó tres columnas puede ser diseñado de acuerdo a la especificación "U.S. Federal Grade A A".

(Aplicación de Oxidación Parcial). Aceite combustible pesado es parcialmente oxidado por Oxígeno y Vapor. El gas -- producido conteniendo Hidrógeno y CO, juntos con algo de CO<sub>2</sub> y trazas de impurezas, es tratado para eliminar compuestos sulfurosos y ajustarse a una relación óptima de Hidrógeno y Oxidos de Carbono.

Los procesos de oxidación parcial pueden operar a presiones intermedias, tal que no se requiera una compresión futura antes de que el gas de síntesis pase al ciclo de síntesis.



317

**METANOL - IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.**

FIG. N . 1 . 1 .

Sistemas Auxiliares

ALIMENTACION Y COMBUSTIBLE	ACEITE COMB. PESADO	NAFTA	GAS NATURAL (CO <sub>2</sub> NO DISPONIBLE)
Kcal x 10 <sup>6</sup>	7.8	7.7	7.9
Potencia <u>E</u> létrica Kwh.	88	35	35
Agua m <sup>3</sup>	0.75	1.15	1.15
Agua de enf. m <sup>3</sup>	88	64.0	70.0
Catalizador U.S.	1.1	1.1	0.9



## METANOL

**Tecnología:** LURGI CORP. ( Proceso LURGI de Baja Presión ).

**Aplicación:** Un proceso para la manufactura de Metanol a partir de hidrocarburos gaseosos y líquidos en el rango Metano-Asfalto.

**Descripción:** (Ruta de Reformación a Vapor). Los hidrocarburos son desulfurizados, mezclados con vapor y reformados a 830-850°C a gas de síntesis conteniendo Hidrógeno y Oxido de Carbono. Si se utiliza una alimentación con bajo peso molecular, puede ser económico adicionar CO<sub>2</sub> para evitar formación de Hidrógeno. Vapor de alta presión es generado por calor residual del gas combustible y gas de síntesis.

Junto con el vapor obtenido en el reactor de síntesis, éste es utilizado para potencia de compresión de gas y a una presión intermedia para reformación y a baja presión para la destilación de Metanol.

El gas de síntesis es comprimido a 50-80 atm., junto con el gas de recirculación en un compresor centrífugo precalentado y cargado al reactor.

Los tubos del reactor son llenados con catalizador y del lado de la coraza con agua en ebullición. La temperatura de reacción (entre 250-260°C) es controlada por la presión de vapor del agua en ebullición.

El calor de reacción transferido al agua en ebullición proporciona de 1-1.4 kg. de vapor por kg. de Metanol y previene al catalizador, de una condición eventual de operación anormal. Los gases del reactor después del cambiador alimenta

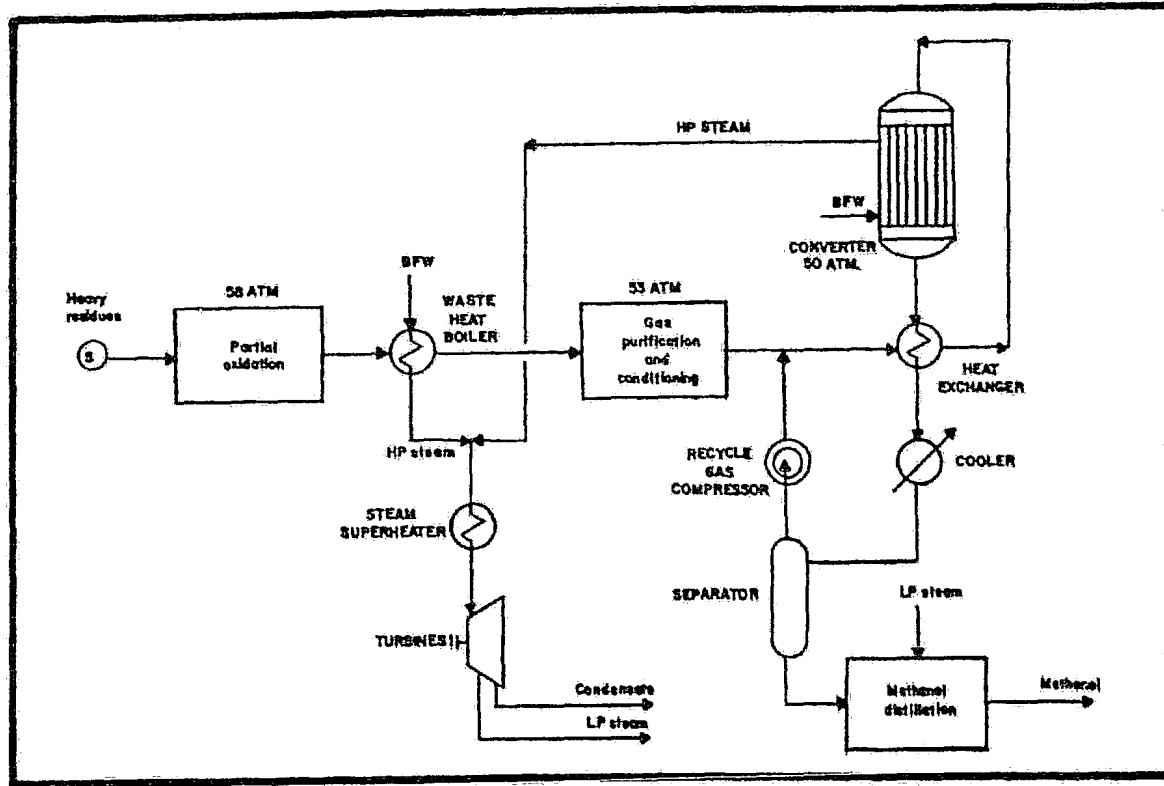
ción/efluente son enfriados y el Metanol es condensado y eliminado en un separador donde el gas es recirculado al compresor. Una pequeña porción de gas es purgado y utilizado como gas de hidrogenación para desulfurización ó como combustible.

El Metanol crudo es refinado y el Metanol producido deberá cubrir la especificación "U.S. Federal Standard Grade-A A".

(Ruta: Oxidación Parcial). Los residuos pesados son parcialmente oxidados por Oxígeno y vapor a 1400-1450°C y 56-60 atm. de presión. El gas producido consiste de partes iguales de H<sub>2</sub> y CO con trazas de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S y libre de Carbón.

El Carbón es recuperado del agua y recirculado al reactor.

Después de la desulfurización, parte del gas es enviado al convertidor para ajustar la relación H<sub>2</sub>/CO. Después de eliminar el CO<sub>2</sub> por el separador rectisol, las corrientes de gas son unidas y enviadas a síntesis. Como la presión después de eliminar el CO<sub>2</sub> es de 50-65 atm., no se requiere del compresor de gas de síntesis, y el gas de síntesis, es alimentado directamente a recirculación.



**METANOL—LURGI CORP.**

FIG. No. 4.57

Sistemas Auxiliares

Los requerimientos típicos por tonelada métrica de -  
Metanol son:

	RESIDUOS PESADOS	NAFTA	GAS NATURAL CO <sub>2</sub> DISPONIBLE
Electricidad, Kwh	130	0	0
Agua de Proceso, tons.	0.84	0.8	0.62
Agua de Enfriamiento	75	40	35
Químicos y Catalizador, \$U. S.	0.6	1.15	1.02
Combustible, g cal	-	1.63	2.05

METANOL

Tecnología: HALDOR TOPSØE A/S

Aplicación: Un proceso con un consumo bajo de energía para la manufactura de Metanol (cualquier calidad) a partir de alimentaciones de hidrocarburos gaseosos, líquidos ó sólidos.

Descripción: ( Alimentación gaseosa y líquida con puntos de ebullición por debajo de  $240^{\circ}\text{C}$  ( $464^{\circ}\text{F}$ ). Las principales etapas del proceso son:

Desulfuración de la alimentación por medio de Oxido - de Zinc caliente a aprox.  $400^{\circ}\text{C}$  ( $750^{\circ}\text{F}$ ) en caso de que la alimentación contenga compuestos refractarios sulfurosos, una etapa de hidrogenación es instalada en la corriente superior - del recipiente con Oxido de Zinc.

La reformación de los hidrocarburos es a  $16-20 \text{ kg/cm}^2\text{g}$  ( $225-285 \text{ psig}$ ) con vapor en un horno tubular del tipo a fuego directo con quemadores en las paredes de radiación colocados en varias salidas. Los gases combustibles calientes del horno -- son utilizados para precalentamiento de los fluidos de proceso y aire de combustión así como para el sobrecalentamiento - del vapor de alta presión. El calor del gas de proceso es utilizado para la generación de vapor de alta presión, precalentamiento de agua de alimentación del calentador y para recalentamiento en la sección de destilación.

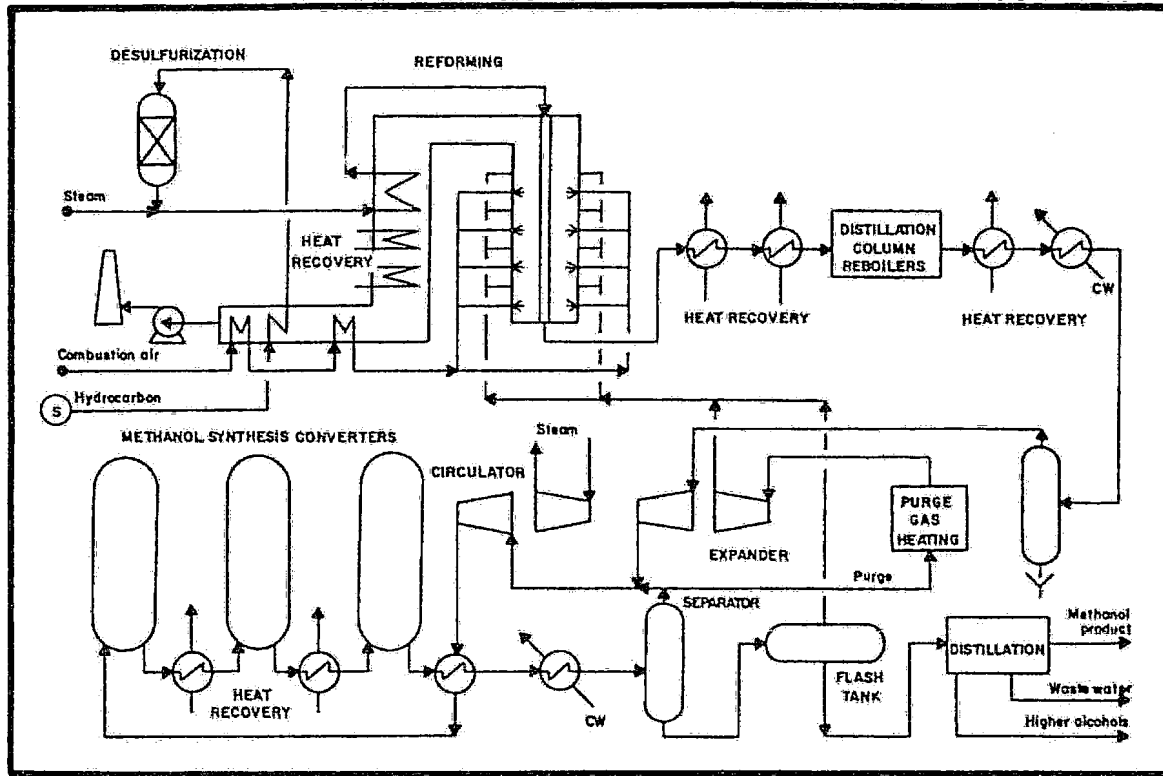
El gas de síntesis producido en el reformador es una mezcla de fundamentalmente  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  con un considerable - exceso de  $\text{H}_2$ .

Síntesis de Metanol a  $70-90 \text{ Kg/cm}^2 \text{ g}$  (1000-1300 psig.) en tres convertidores de flujo radial con intercambio de calor indirecto entre los convertidores. El calor logrado es utilizado para precalentamiento de BFW. Solamente parte del gas que pasa al sistema de convertidores es convertido a Metano, el restante es mezclado con gas de síntesis fresco y recirculado. El excedente de Hidrógeno es eliminado en una corriente de purga, la cual también elimina inertes tales como Nitrógeno y Metano formados en el ciclo de síntesis. El gas eliminado es depresurizado en una turbina, suministrando parte de la potencia motriz para la compresión del gas de síntesis. Después de la expansión el gas eliminado es quemado como combustible en el reformador.

#### Aplicación de Hidrocarburos líquidos y pesados:

Combustóleo pesado ó carbón son convertidos a gas de síntesis vía gasificación, conversión parcial de CO utilizando el proceso de Topsøe eliminando  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$ .

El gas de síntesis es enviado al ciclo de síntesis de Metanol operando a  $50-70 \text{ Kg/cm}^2$  (700-1000 psig.) y sin considerable exceso de Hidrógeno.



375

# METANOL-HALDOR TOPSOE A/S

FIG. N. 4.53

### Sistemas Auxiliares

Consumos típicos considerando Gas Natural como alimentación.

	METANO GRADO COMBUSTIBLE	GRADO QUIMICO
Alimentación y Combustible, Kcal x 10 <sup>6</sup>	7.3	7.3
Vapor, Kg.	400	0
Agua Desmineralizada, Kg	790	790
Agua de Enfriamiento, m <sup>3</sup>	130	130
Energía Eléctrica, Kwh	15	15



## METANOL

Tecnología: MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO, INC.

Aplicación: Un proceso para la manufactura de Metanol grado Químico o grado Combustible a partir de Gas Natural o - Nafta.

Descripción: La alimentación de Hidrocarburo es desulfurizada por un proceso catalítico, mezclada con vapor y precalentada a 500°C por el gas combustible del Reformador, y entonces introducida al Reformador. El gas reformado conteniendo  $H_2$ , CO y  $CO_2$  sale del reformador a 800-850°C. El calor del gas reformado es recuperado por un calentador y cambiadores de calor. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el gas es comprimido por un compresor centrífugo accionado por una turbina a 50-150 atm. y mezclado con gas de recirculación. Este gas mezclado es introducido al convertidor de Metanol y después precalentado por el gas de salida del convertidor.

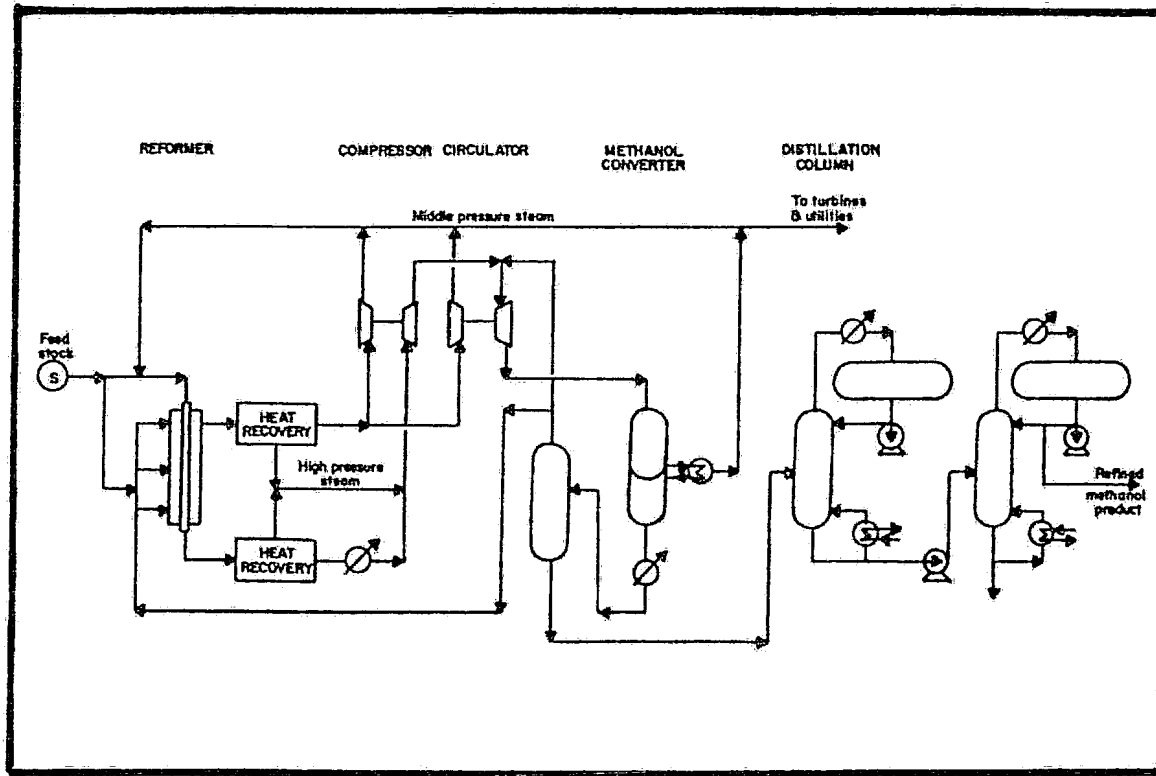
La reacción de síntesis del Metanol toma lugar en presencia de un catalizador de Cobre el cual es altamente activo y resistente al calor. Los subproductos derivados de reacciones no deseables son muy pocos.

El gas de salida del convertidor después de su paso a través del precalentador es enfriado en el condensador de Metanol e introducido al separador de Metanol y el Metanol crudo condensado es separado. La mayor parte del gas del separador es recirculado al convertidor, y una pequeña cantidad es purgada, usada como gas de hidrogenación para desulfurización o como combustible. El Metanol crudo es purificado en la sección de Destilación.

### Características del Proceso:

El catalizador de síntesis de Metanol basado en Cobre es altamente activo y resistente al calor. Es operado en un rango de presiones de 50-150 atm a 200-300°C y puede ser utilizado por más de tres años.

El convertidor es del tipo "QUENCH" y su construcción es muy simple.



**METANOL (PROCESO MGC DE BAJA PRESION)**  
**MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.**

FIG. No. 4.59

Sistemas Auxiliares

Por Ton, Met. de Metanol

	GAS NATURAL SIN CO <sub>2</sub> DISPONIBLE	NAFTA	RESIDUOS PESADOS
Alimentación y Combustible , K cal x 10 <sup>6</sup>	7.8	7.7	8.5
Energía Eléctrica, Kwh	20	20	100
Agua de Alimentación, m <sup>3</sup>	1.2	1.2	1.2
Agua de Enfriamiento, m <sup>3</sup>	100	100	140

OXIDO DE ETILENOEspecificaciones:

1) Especificaciones para Oxido de Etileno de alta pureza.

Propiedad	Valor
Color	10 max Pt-Co
Olor	—
Acidez, como Ac. Acético, % en peso	0.02 max
Agua, % en peso	0.03 max
Aldehído, como Acetaldehído, % en peso	0.010 max
No volátiles, g/100ml	0.010
Suspensiones	Libre de sustancias
Acetileno	Ninguno

OVIDO DE ETILENO  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	26,846	26,259	24,290	29,072	48,492
IMPORTACION	29,395	35,315	25,289	24,421	31,091
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	56,241	61,574	49,587	64,093	79,583
CRECIMIENTO C.A. %	36.2	9.5	(19.5)	29.3	24.2
CAPAC. INSTALADA	28,000	28,000	28,000	28,000	128,000

NOTA: (1) Existen Proyectos por 200,000 T/A Status: Ingeniería.

(2) Las cifras de capacidad instalada se refieren a capacidad nominal

(3) Productor: PEMEX

Cuadro 4.29

OXIDO DE ETILENO  
 CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>CONSUMO</u>								
En la elaboración de:								
agentes tensoactivos no-iónicos	11,245	12,138	13,114	13,899	14,732	15,619	16,553	17,553
cloruro de colina	1,271	1,401	1,540	1,664	1,796	1,941	2,096	2,264
stanolaminas	8,592	10,097	13,485	13,765	14,031	14,297	14,556	14,824
éteres de glicoles etilénicos	7,050	7,478	7,945	8,355	8,810	9,297	9,827	10,410
glicoles etilénicos	116,393	133,788	146,065	156,212	166,816	177,858	205,371	217,538
CONSUMO TOTAL	144,551	164,902	182,149	193,895	206,185	219,012	248,403	262,589
<u>OFERTA</u>								
Producción								
Planta I (28,000 T/A) Pajaritos	28,000	28,000	28,000	28,000	28,000	28,000	28,000	28,000
Planta II (100,000 T/A) La Cangrejera	90,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Planta III (200,000 T/A) Morelos	-	-	35,000	140,000	160,000	180,000	200,000	200,000
Producción total	118,000	128,000	163,000	268,000	288,000	308,000	328,000	328,000
Déficit	26,551	36,902	19,149	-	-	-	-	-
Excedente	-	-	-	74,105	81,815	88,988	78,597	65,411

373

OXIDO DE ETILENOMaterias Primas:

## ETILENO

## Disponibilidad:

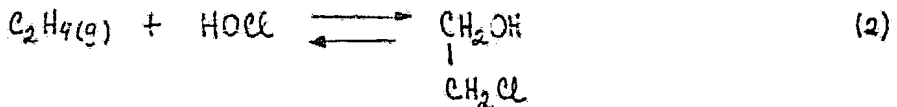
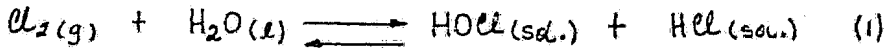
El abastecimiento de este Hidrocarburo fue satisfactorio hasta el año de 1980, considerando el inicio de operación de la Planta de 182,000 T/A por parte de PERREX en 1978.- A partir de 1981 se tuvo que recurrir a la importación. Se espera un déficit para 1983 y 1984 el cual será cubierto por - la Planta Etileno VI, actualmente en fase de construcción y- que entrará en operación en Junio de 1985, disponiendo de un excedente a partir de este año (Ver cuadros Nos. 4.25 y 4.26 ).



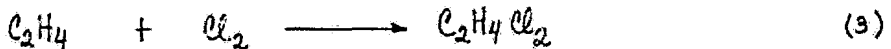
OXIDO DE ETILENO

REACCION:

Comercialmente se usan dos métodos en la fabricación del Oxido de Etileno. En el más antiguo, el Etileno reacciona con Agua y gas Cloro para formar la Clorhidrina de acuerdo con las reacciones:



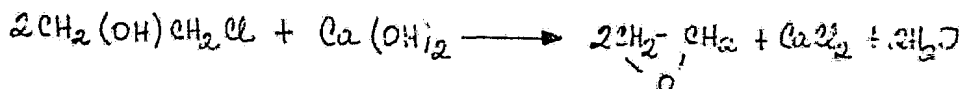
una reacción secundaria posible:



Comercialmente el Etileno, el Cloro y el Agua se introducen en una torre abierta o empacada a temperaturas de  $-120^\circ\text{F}$  ó poco menores.

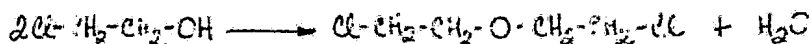
Aún cuando la concentración de equilibrio del Acido Hipocloroso en Agua es muy pequeña, la adición del Acido Hipocloroso al Etileno es mucho más rápida que la adición de Cloro a través de la doble ligadura, por lo que la Clorhidrina del Etileno es el principal producto de la reacción. Manteniendo un pequeño exceso de Etileno, la concentración de Clorhidrina puede alcanzar un valor de 6 a 8% antes que se formen cantidades apreciables de Dicloruro de Etileno. La solución es extremadamente corrosiva.

Aún cuando la Clorhidrina pueda separarse por destilación, en muchos casos la Clorhidrina se convierte simplemente a Oxido de Etileno reaccionando la solución con Sosa cáustica o con cal, de acuerdo con la ecuación:



La solución se calienta con vapor vivo, y el Oxido de Etileno producido se separa rápidamente para evitar la hidratación a Etilenglicol.

El Oxido de Etileno se condensa y separa mediante -- destilación fraccionada de los subproductos clorinados y del Agua. Los dos subproductos principales son el Dicloruro de Etileno, producto de la cloración directa del Etileno, y el Dicloro Etil éter producido por separación de Agua por cada dos moléculas de clorhidrina etílica, de acuerdo con la reacción:



Ambos subproductos son de valor, ya que el éter se emplea ampliamente como solvente y el Dicloruro de Etileno se usa como aditivo de la gasolina y como substancia intermedia en la fabricación de Cloruro de vinilo.

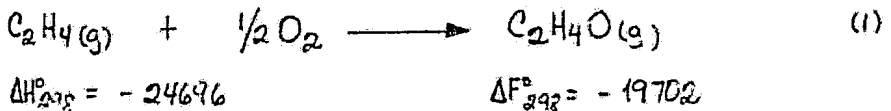
La principal desventaja del proceso de la Clorhidrina es que la reacción total involucra la conversión de Cloro a Cloruro de Calcio.

Los costos de fabricación para éste proceso son relativamente altos. En el proceso de oxidación directa usado para la producción del Oxido de Etileno, los costos de manufatura son bajos y los rendimientos son casi los mismos que en el proceso de la Clorhidrina. Actualmente el proceso de la --

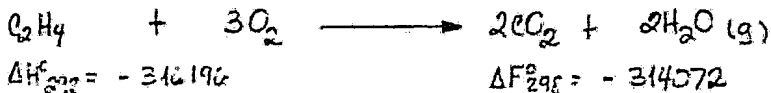
Clorhidrina está en obsolescencia en la producción de Oxido de Etileno.

#### Oxidación directa.

La reacción involucra la adición directa de Oxígeno - a través de la unión  $\pi$  según la reacción:



La reacción competidora es la combustión del Etileno:



El éxito del proceso depende del uso de un catalizador selectivo que dirija la reacción hacia formar Oxido de Etileno e inhiba la reacción exotérmica de combustión a Dióxido de Carbono y Agua. No obstante se han investigado muchos catalizadores, el mejor es la Plata activada con Oro, Cobre, Hierro, Manganeso u Oxidos de Tierras Alcalinas. En la práctica, la Plata generalmente se soporta en perdigones de Alúmina. Este catalizador ha sido muy satisfactoria en la operación comercial; algunas plantas de Oxido de Etileno han operado en forma continua durante 6 años sin tener cambios apreciables en la caída de presión, actividad ó selectividad del catalizador.

Aún se tiene cierta incertidumbre respecto al mecanismo de Oxidación directa en el catalizador de Plata. Se ha demostrado que la quimioadsorción de Oxígeno en la Plata es baja y activada; el Etileno muestra muy poca quimioadsorción en la Plata. Algunos investigadores han concluido que la quimio-

adsorción del Oxígeno es el paso limitante en la oxidación — del Oxido de Etileno. Se han propuesto varias leyes sobre velocidad de reacción y se han reportado energías de activación que varían de 10000 a 19000. En la Literatura se ha publicado muy poco respecto al mecanismo de los activadores, aún cuando se conoce que la selectividad del catalizador original ha sido aumentada considerablemente mediante la adición de activadores apropiados. El máximo rendimiento que puede lograrse — con Plata pura es de cerca del 50% pero los catalizadores activados actualmente en uso dan un rendimiento de 70% ó más elevado.

Las patentes recientes indican que el catalizador se fabrica calentando una sal de plata con un agente orgánico reductor que puede ser la Sucrosa ó Lactosa. Se pueden añadir — como activadores al Sodio y al Berio. El catalizador contiene de 10 - 20% de Plata en un soporte de Oxido de Aluminio.

Una característica interesante es que las reacciones secundarias pueden reducirse por la adición de pequeñas cantidades de un inhibidor a la corriente de Etileno antes de pasarlo a la cámara catalítica; la Literatura de patentes señala la adición de 6 ppm. de Dicloruro de Etileno para aumentar la selectividad.

### Proceso de Fabricación/Separación.

Un diagrama típico de flujo para la producción de Oxido de Etileno se muestra en la figura No. 4.110. El Etileno de pureza comercial (10% de inertes) y aire u Oxígeno se mezclan con el gas de recirculación y se pasan sobre el catalizador de Plata a temperaturas de 460 a 570<sup>o</sup>F y a presiones que varían desde la atmosférica hasta 450 psig.

La relación de Oxígeno a Etileno se ajusta de manera que solo tenga lugar una pequeña conversión por paso a través del catalizador. Esta práctica limita la elevación de la temperatura y, por lo tanto, minimiza la combustión de Etileno a Dióxido de Carbono. El catalizador está contenido dentro de tubos, y se recircula a un enfriador orgánico por fuera de ellos para mantener un control preciso de temperatura.

Cuando se usa Oxígeno puro, la temperatura se mantiene aproximadamente a 450<sup>o</sup>F; cuando se usa aire, son más comunes las temperaturas de 500 a 550<sup>o</sup>F. Durante la operación normal, el rendimiento de Oxido de Etileno es alrededor de 70% - basado en el Etileno que reacciona.

Los gases de salida del reactor se enfrían y el Oxido de Etileno se absorbe en agua. El Oxido de Etileno producido se agota de la solución mediante calentamiento, purificándose por fraccionación convencional. Cuando se usa Oxígeno, los gases residuales se comprimen y recirculan; una parte de la corriente del gas recirculado se lava con solvente que puede ser la Etanolamina para absorber el Dióxido de Carbono, y una pequeña fracción de los gases residuales se ventean a la atmósfera para eliminar los inertes. Si se usa aire como oxidante, una parte importante de los gases residuales se envía a un se

gundo reactor catalítico para purgar Nitrógeno del sistema y recuperar el Etileno que queda en los gases.

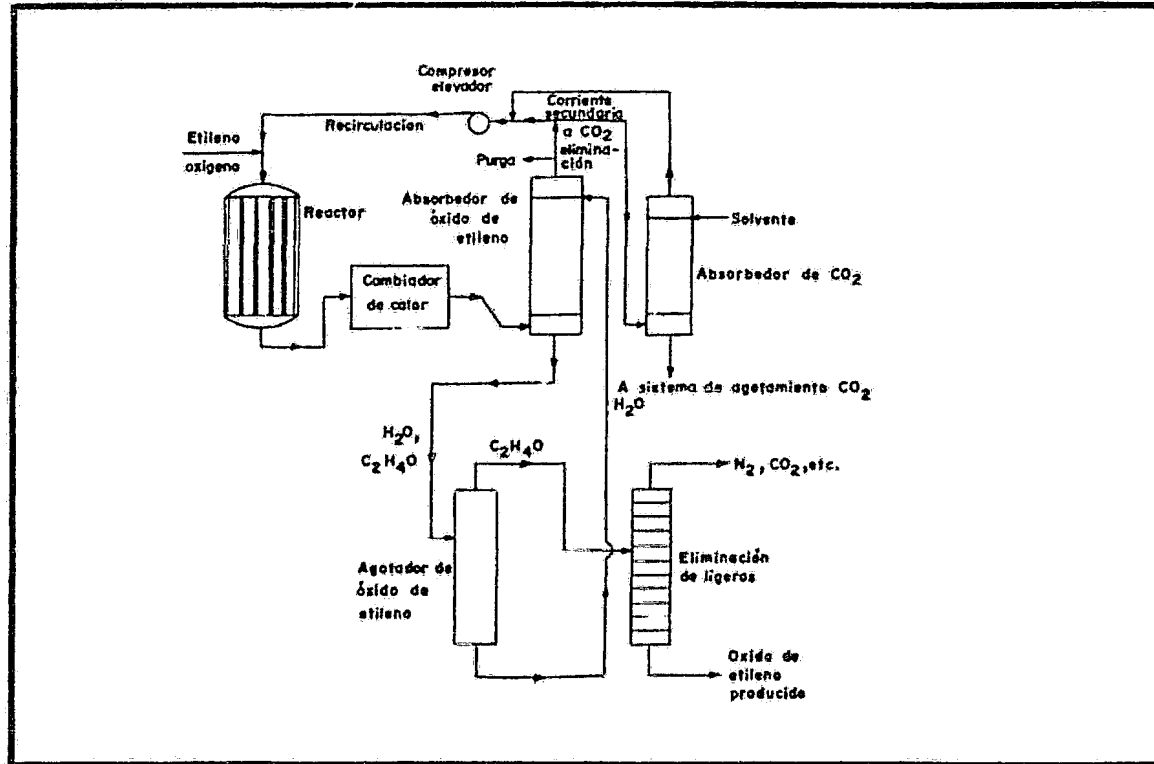


Fig.4.59A Diagrama típico de flujo para la producción de óxido de etileno.

## OXIDO DE ETILENO

Tecnología: NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.

Aplicación: Un proceso para la manufactura de Oxido de Etileno y Glicoles a partir de Etileno, utilizando aire u Oxígeno.

Descripción: El Oxido de Etileno es producido por oxidación en fase vapor del Etileno con aire u Oxígeno como oxidante en la presencia de un catalizador fijo de Plata en los tubos de un reactor del tipo Coraza y Tubos. El calor de reacción es eliminado por circulación de un refrigerante orgánico en el lado de la coraza del reactor, y éste calor es entonces recuperado como vapor. El uso de un catalizador de alta selectividad y el control de la temperatura de reacción son factores clave para la operación satisfactoria de éste proceso.

En la oxidación con aire la reacción es llevada a cabo en dos etapas utilizando reactores principales y de purga. - La recirculación del gas que no reaccionó es efectuada en dos etapas para proporcionar la máxima utilización del Etileno. - Para altas selectividades el sistema de reacción de la primera etapa puede posteriormente ser dividido en dos etapas.

En la oxidación con Oxígeno la reacción es llevada a cabo en una etapa sencilla usando el reactor principal solamente. La reacción de oxidación es controlada de manera similar como en la oxidación con aire. La mayor parte del gas desalida absorbido es recirculado al reactor y el resto es tratado con solución de Carbonato de Potasio para eliminar  $\text{CO}_2$  y recircularlo al reactor.

El Oxido de Etileno en el gas producido es absorbido por agua a una presión elevada.

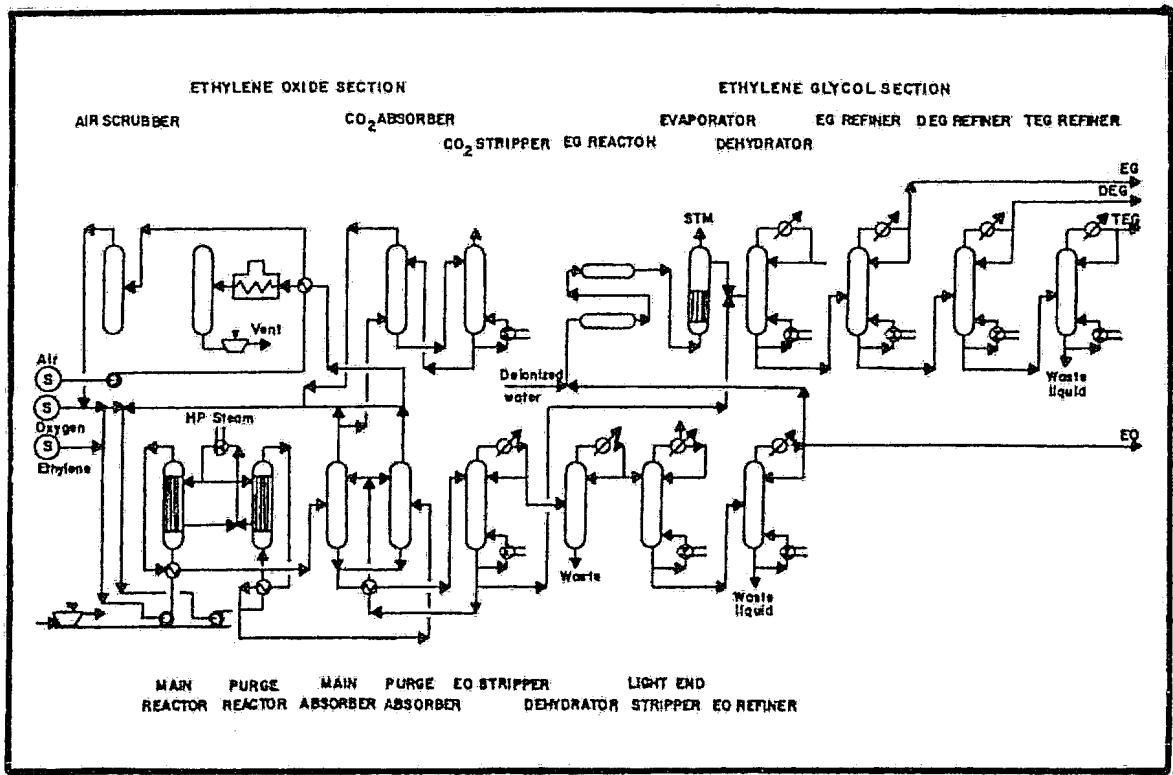


La solución acuosa de Oxido de Etileno proveniente de los fondos del absorbedor es alimentada al separador y al deshidratador donde el Oxido de Etileno es separado. El destilado del deshidratador es cargado a la parte superior del separador de ligeros y pesados donde los gases ligeros como  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  son separados para obtener el producto final.

El catalizador es de larga vida y el costo puede reducirse a un mínimo por la utilización eficiente del calor y presión de la reacción del gas. La conversión del aire a Oxígeno en el proceso de oxidación puede realizarse fácilmente por adición de pocos equipos.

El Etilen-Glicol es producido continuamente por hidratación del Oxido de Etileno . Di y Trietilen-Glicoles son producidos simultáneamente.

La distribución de los productos puede ser variada por cambio en las condiciones de reacción. La solución acuosa resultante es deshidratada y destilada bajo presión reducida para obtener los glicoles respectivos.



**OXIDO DE ETILENO & GLICOL - NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.**

OXIDO DE ETILENO

Tecnología: SHELL DEVELOPMENT CO.

Aplicación: Proceso para la producción de Oxido de Etileno por oxidación directa de Etileno con Oxígeno y para la producción de Mono, Di y Trietilen-Glicol por reacción del Oxido de Etileno con agua.

Descripción: El Etileno y el Oxígeno alimentados son combinados con gas de recirculación y alimentados a un reactor catalítico isotérmico tubular.

La reacción es altamente exotérmica y el control de temperatura es mantenido a través del uso de un sistema congelamiento-ebullición, específicamente diseñado, el cual permite un control extremadamente cerrado y operación estable del reactor. El catalizador soporte de Plata de composición especial es altamente selectivo al Oxido de Etileno.

El diseño del proceso para cada nueva unidad de Oxido de Etileno es computarizado-optimizado para dar bajos costos de producto de acuerdo a las condiciones específicas de la planta. La selectividad del catalizador ha sido mejorada durante los últimos 20 años de desarrollo comercial.

El gas efluente del reactor conteniendo el Oxido de Etileno producido, es inicialmente enfriado por un cambiador de calor y enviado al absorbedor de Oxido de Etileno en el cual éste es recuperado por absorción en agua.

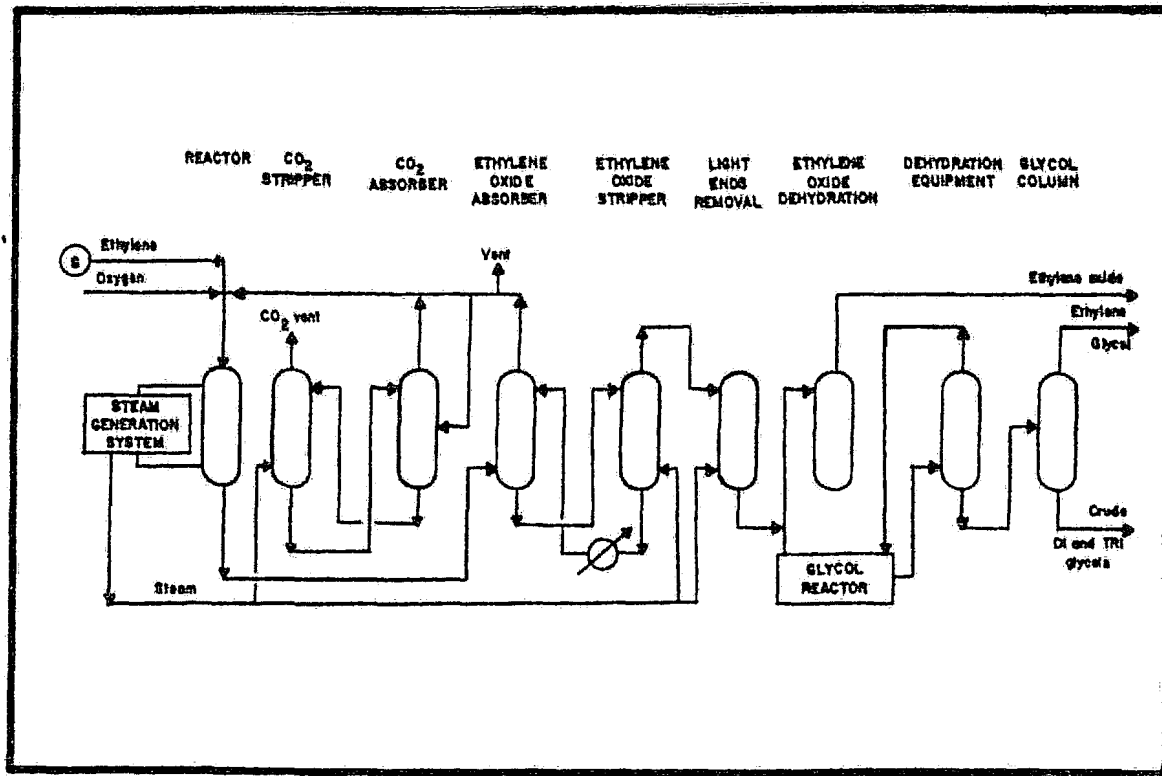
Los gases no absorbidos son comprimidos y recirculados.

Una parte de la corriente del gas recirculado es separada con un solvente apropiado para eliminar el exceso de  $\text{CO}_2$  el cual es subsecuentemente separado y venteado, ó recuperado si es necesario.

El Oxido de Etileno es separado del absorbente rico y destilado para eliminación de ligeros. El absorbente pobre (agua) es enfriado en una torre de enfriamiento ó por un cambiador de calor y recirculado al absorbedor. Cualquier porción de Oxido de Etileno puede ser destilada para obtener un producto de alta pureza apropiado para la manufactura de derivados de alta calidad.

Si Glicoles son producidos, el Oxido de Etileno es transferido directamente al reactor de Glicol en donde, en exceso de agua, el Oxido de Etileno es hidratado a Glicoles. Es posible el control de la porción de Mono, Di y Trietilen-Glicoles para la elección apropiada de las condiciones del reactor.

La separación del Glicol puede ser diseñada de acuerdo a la especificación del producto deseado. El diseño para un producto Glicol grado fibra es una posible alternativa. Las unidades de Oxido de Etileno y Glicol son diseñadas para un uso total de todo el vapor generado con la mejor utilización de los varios niveles de presión del vapor.



**OXIDO DE ETILENO & GLICOL - SHELL DEVELOPMENT CO.**

FIG. No. 4.61

## OXIDO DE ETILENO

**Tecnología:** SNAMPROGETTI

**Aplicación:** Un proceso para la manufactura de Oxido de Etileno y Glicoles a partir de Etileno utilizando aire u Oxígeno como agente oxidante.

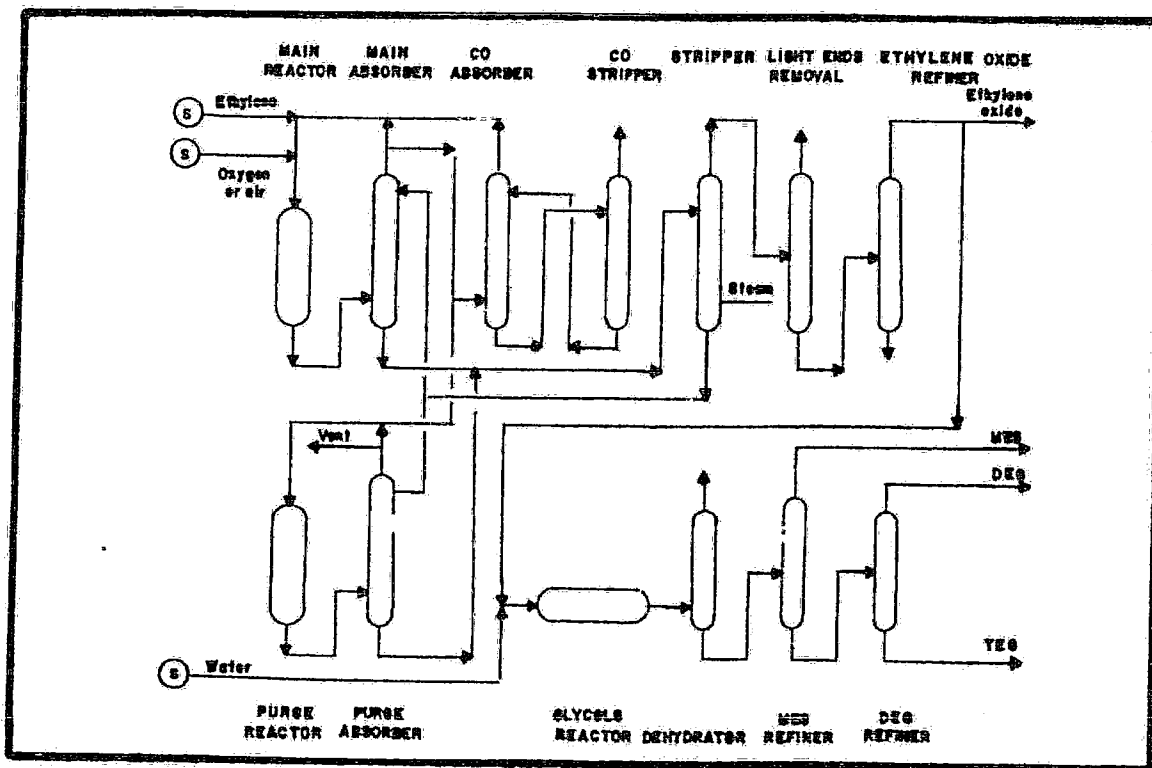
**Descripción:** El Etileno en fase vapor es convertido a Oxido de Etileno en presencia de un catalizador de Plata colocado en los tubos de reactores del tipo Coraza y Tubos. La reacción es altamente exotérmica y el calor de reacción es eliminado por la circulación en el lado de la coraza del reactor - de un medio de enfriamiento que asegure el control de la reacción. El calor de la reacción es utilizado para la producción de vapor de media presión.

El efluente del reactor es enviado a un absorbedor -- donde el Oxido de Etileno es separado de los gases por medio de agua. Los gases no absorbidos son regresados directamente al reactor y una parte de la corriente es dividida a través - del sistema de eliminación de  $CO_2$  si es utilizado Oxígeno, ó alimentada al sistema secundario de reacción cuando se emplea aire.

La corriente de agua rica en Oxido de Etileno del absorbedor es alimentada a un separador donde el Oxido de Etileno es recuperado. El agua del recuperador es enfriada y recirculada al reactor.

El efluente principal del separador es alimentado al fraccionador de ligeros seguido por refinación para obtener - el Oxido de Etileno de la pureza deseada.

Si Glicoles son producidos, el Oxido de Etileno es enviado directamente al reactor de Glicol con la cantidad de agua requerida. El efluente del reactor es entonces alimentado al sistema de separación y purificación para obtener Mono, Di y Trietilen-Glicol en la distribución deseada.



**OXIDO DE ETILENO & GLICOLES-SNAMPROGETTI!**  
 FIG. No. 4.50



## OXIDO DE ETILENO

Tecnología: SCIENTIFIC DESIGN CO., INC.

**Aplicación:** Un proceso para la manufactura de Oxido de Etileno a partir de Etileno utilizando ya sea aire ú Oxígeno como agente oxidante.

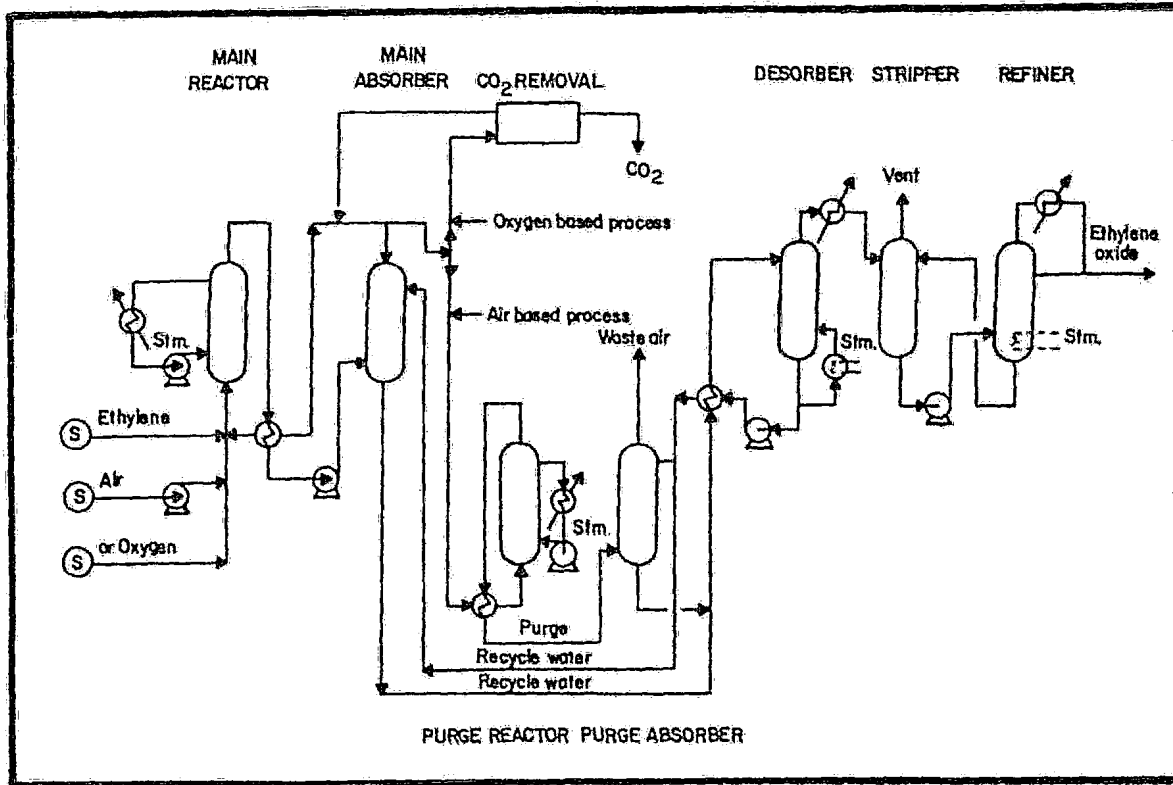
**Descripción:** El diagrama de flujo mostrado es solamente uno de los muchos posibles esquemas de proceso. El aire u Oxígeno comprimido, Etileno y gas recirculado son mezclados y alimentados a un reactor catalítico multitubular.- La temperatura de oxidación es controlada por un medio orgánico de enfriamiento ó con agua en ebullición como muestra el diagrama. Los gases efluentes del reactor, los cuales -- contienen Oxido de Etileno, son enfriados y posteriormente-- comprimidos. El enfriamiento es realizado en cambiadores recuperadores con los gases de recirculación. Los gases pasan entonces a un separador donde el Oxido de Etileno es absorbido en una solución acuosa diluída. Los gases no absorbidos son regresados al reactor pasando previamente al cambiador de recuperación mencionado, completando así un circuito cerrado.

Cuando el aire es utilizado como oxidante, una parte de éstos gases es dividida al reactor secundario, para purgar los gases inertes acumulados. El reactor secundario elimina los residuos de Etileno. Del reactor secundario los gases efluentes son enfriados de acuerdo al proceso antes -- mencionado. El Oxido de Etileno es absorbido en un separador, y los gases residuales son descargados del sistema.

Cuando es utilizado Oxígeno, el sistema secundario no es necesario; en su lugar, una parte del gas recirculado es dividida a través del sistema de eliminación de  $\text{CO}_2$  antes de ser regresado al sistema de reacción. El Oxido de Etileno es separado de las corrientes acuosas y recuperado en un tren de fraccionación. Muchas compañías estan convirtiendo plantas basadas en el aire disponible a plantas basadas en la utilización de Oxígeno. Puesto que los sistemas son flexibles y similares, esto puede lograrse en un tiempo mínimo.

Rendimientos: 100%, expresado como libras de Oxido de Etileno producido por libras de Etileno consumido en plantas de diseño normal.

Oxígeno ó Aire: Por su larga experiencia en el diseño de Plantas de Oxido de Etileno, SD puede determinar a través de una optimización completa del proceso, para cada nueva planta ó expansión, que oxidante será el más económico.



**OXIDO DE ETILENO—SCIENTIFIC DESIGN CO., INC**

FIG. 1. 6. 1

XILENOSEspecificaciones:

## Especificación ASTM

## Propiedad

## Grado Industrial

Sg. 15.56/15.56°C

0.86-0.871

Color

No más oscuro que .0030 g  
 $K_2Cr_2O_7$ /lt

Rango de Destilación

No mayor que 10°C

ibp, °C

123°C

% a 130°C

5

% a 145°C

90

Punto seco, °C

155

Parafinas, max, %

155

Acidez

Libre de Acidos

Comp. de Azufre

Libre de  $H_2SO_4$  y  $SO_2$ 

Agua

No turbidez a 20°C

	PARAXILENO (TONELADAS)				
	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	35,468	37,193	36,106	39,227	38,379
IMPORTACION	59,439	42,856	82,251	94,479	147,997
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	94,907.	80,049	118,357	133,706	186,376
CRECIMIENTO C.A. %	13	(15.6)	47.8	13.0	39.4
CAPAC. INSTALADA	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000

NOTAS: (1) Existen Proyectos para producir: 240,000 T/A Status: Construcción

(2) Las cifras de capacidad instalada se refieren a capacidad nominal

(3) Productor: PEMEX.

Cuadro 4.31

4.32  
**CUADRO**  
**para-XILENO**  
**CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION**  
**(TONELADAS)**  
**1983-1990**

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
ácido tereftálico (1)	89,519	112,842	130,112	142,499	158,455	172,133	189,558	204,863
tereftalato de dimetilo	109,992	133,213	147,577	161,626	172,671	187,576	198,443	214,466
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>199,511</b>	<b>246,055</b>	<b>277,689</b>	<b>304,125</b>	<b>331,126</b>	<b>359,709</b>	<b>388,001</b>	<b>419,329</b>
<b>OFERTA</b>								
<b>Producción</b>								
Planta I (40,000 T/A) Cosoleacaque	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000
Planta II (240,000 T/A) La Cangrejera	192,000	216,000	240,000	240,000	240,000	240,000	240,000	240,000
Planta III (240,000 T/A) L. del Ostión	-	-	-	168,000	192,000	216,000	240,000	240,000
<b>Producción Total</b>	<b>232,000</b>	<b>256,000</b>	<b>280,000</b>	<b>448,000</b>	<b>472,000</b>	<b>496,000</b>	<b>520,000</b>	<b>520,000</b>
<b>Déficit</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Excedente</b>	<b>32,489</b>	<b>9,945</b>	<b>2,311</b>	<b>143,875</b>	<b>140,874</b>	<b>136,291</b>	<b>131,999</b>	<b>100,671</b>

(1) El ácido tereftálico se elabora a partir del para-Xileno y también a partir del teraftalato de dimetilo. Aquí se ha supuesto que todo el ácido tereftálico se elaborará a partir del para-Xileno únicamente.

CUADRO 1.112.  
orto-XILENO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
anhídrido ftálico	44,309	54,949	61,119	66,283	72,627	79,641	87,396	95,989
<b>OFERTA</b>								
Producción								
Complejo Aromáticos I Minatitlán	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000
Complejo Aromáticos II La Cangrejera	44,000	49,500	55,000	55,000	55,000	55,000	55,000	55,000
Complejo Aromáticos III L. del Ostitén	-	-	-	38,500	44,000	49,500	55,000	55,000
<b>PRODUCCION TOTAL</b>	<b>61,000</b>	<b>66,500</b>	<b>72,000</b>	<b>110,500</b>	<b>116,000</b>	<b>121,500</b>	<b>127,000</b>	<b>127,000</b>
Déficit:	-	-	-	-	-	-	-	-
Excedente	16,691	11,551	10,881	44,217	43,373	41,899	39,604	31,011

p-XILENOMaterias Primas:

## GASOLINA

## Disponibilidad:

Se espera contar con una Integración completa a par -  
tir de 1983 con la Planta II (240,000 T/A) de p-Xileno operan -  
do a 80 % de su capacidad y de acuerdo al programa de consumo  
de Gasolina (Ver cuadros Nos. 4.15A y 4.32 ).

Se tiene actualmente en fase de construcción la Plan -  
ta Fraccionadora de Hidrocarburos y Líquidos en la cual se pro -  
ducirá Gasolina Natural con capacidad de 11,806 BDC. en el --  
complejo Morelos Ver.



### AROMATICOS DEL PETROLEO

Aún cuando la Nafta cruda puede contener 10% ó más de aromáticos, la reformación y el desdoblamiento catalíticos aumentan considerablemente la cantidad de aromáticos presentes, y en éstas fracciones la cantidad de aromáticos puede llegar a ser del 40 al 60%. Sin embargo, aún con el aumento de producción de aromáticos a partir del petróleo, sólo se recupera en la actualidad un pequeño porcentaje del total de aromáticos presentes, de tal manera que la mayoría se emplea en mezclas de gasolinas para mejorar el número de Octano.

Sin embargo, hay un problema importante en la producción de aromáticos del petróleo. La producción de coque, como subproducto, las temperaturas son tan altas que el Benceno es el principal componenete del aceite ligero, estando presentes en menores cantidades el Tolueno y el Xileno. En consecuencia, - la aromatización del petroléo se lleva a efecto a una temperatura baja y esto hace que la distribución del producto sea de 10% de Benceno, 40% de Tolueno y 50% de Xilenos, lo cual es - generalmente diferente a las demandas de mercado. De aquí que sea económico convertir Tolueno y, posiblemente, Xilenos a -- Benceno.

Asimismo, los fondos de la reformadora catalítica pueden contener 60% ó mas de Naftaleno más Metilnaftaleno, los - cuales también pueden desalquilarse para producir Naftaleno.

Hasta ahora, únicamente los aromáticos originales y a aquellos producidos en la reformación catalítica se recuperan en forma apreciable en la industria petrolera. Aunque se encu

entran presentes cantidades apreciables de aromáticos en las Naftas de desdoblamiento catalítico, no se han recuperado debido a la presencia de cantidades importantes de olefinas y compuestos de Azufre que hacen que la separación de los aromáticos sea mucho más difícil y cause problemas en el uso de éstos materiales cuando se usan como bases para la desalquilación.

### Termodinámica y Cinética

Consideremos en más detalle las reacciones involucradas en la ciclización y aromatización de los hidrocarburos .

Consideremos los siguientes tipos de reacciones:

- (1) Parafinas a Naftenos
- (2) Parafinas a olefinas + Hidrógeno
- (3) Olefinas a aromáticos + Hidrógeno
- (4) Naftenos a aromáticos + Hidrógeno
- (5) Parafinas a olefinas + parafinas
- (6) Alquilciclopentanos a ciclohexanos. En la figura-

No. 4.1.4 se grafican Energías Libres como función de la Temperatura. Se pueden concluir las siguientes consideraciones:

(1) Si bien el Benceno y otros aromáticos son muy inestables a temperatura ambiente, a temperaturas mayores de  $500^{\circ}\text{F}$  los aromáticos se transforman en los hidrocarburos más estables que aún la presencia de cantidades apreciables de Hidrógeno tiene poco efecto en la conversión de Naftenos a aromáticos.

(2) Hay poca tendencia de las parafinas a convertirse a olefinas a temperaturas menores de  $1000^{\circ}\text{F}$ .

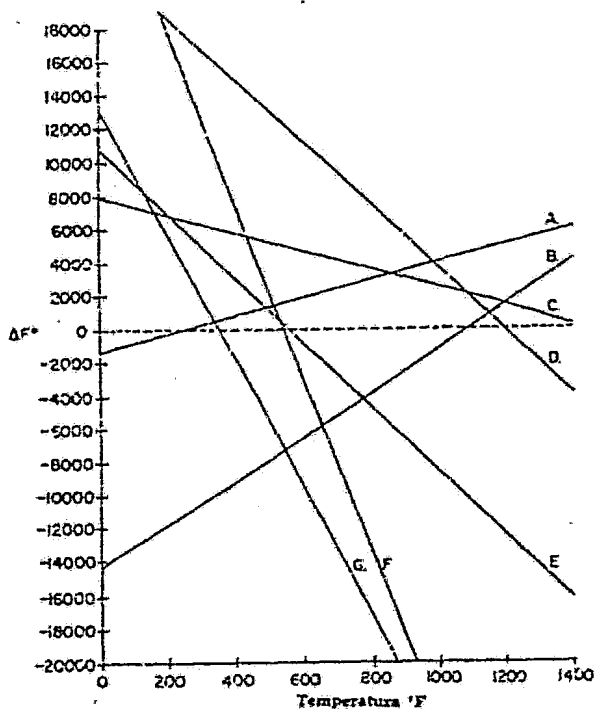


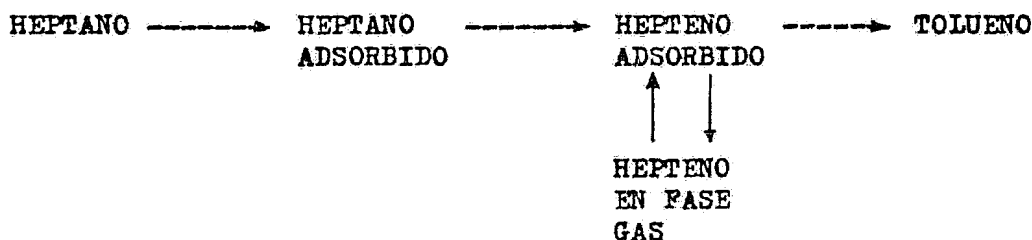
Fig. No.4.64 Termodinámica de las reacciones de los Hidrocarburos. A) Metilcicloheptano  $\rightarrow$  Ciclohexano. B) 1-Hexano  $\rightarrow$  Ciclohexano C) n-Hexano  $\rightarrow$  Ciclohexano +  $H_2$  D) n-Hexano  $\rightarrow$  1-Hexano +  $H_2$  E) n-Hexano  $\rightarrow$  1-Butileno + Etileno F) Ciclohexano  $\rightarrow$  Benceno  $3H_2$  G) 1-Hexano  $\rightarrow$  Benceno +  $3H_2$ .

(3) El desdoblamiento térmico de las parafinas se ha ce cada vez más favorable a medida que la temperatura aumenta. En la práctica, la cantidad desdoblada puede controlarse mediante el uso de catalizadores apropiados.

(4) Si bien la aromatización de los Naftenos virtualmente se logra en un 100% a las temperaturas empleadas comercialmente, éstas reacciones son muy endotérmicas.

La producción de aromáticos durante la reformación catalítica se origina en dos tipos generales de reacción. La primera involucra la isomerización y deshidrogenación de los Naftenos presentes en la materia prima. Estas reacciones son más rápidas; por esto las cantidades relativas de Benceno y Ciclohexano en el producto están muy cercanas a los valores de equilibrio. La deshidrogenación del Ciclohexano ha sido recientemente estudiada por Bridges quién encontró que la velocidad de deshidrogenación en un catalizador de Croco es aproximadamente una reacción de primer orden con una energía de activación cercana a 30000. La reacción de deshidrogenación depende intensamente del uso de un catalizador apropiado. Bridges encontró que el Oxido de Aluminio, un catalizador ácido, no produce Benceno sino que desdobla el Ciclohexano.

La ciclización de las parafinas es mucho más compleja, y durante las operaciones comerciales no llega al equilibrio. Parece haber una buena evidencia de que las olefinas son intermediarias en la ciclización. Así, en la conversión de n-Heptano a Tolueno, ha sido postulado que el mecanismo de reacción es el siguiente:



La reacción limitante parece ser la conversión de Heptano a Hepteno; una vez que esto se logra, hay una rápida conversión de Hepteno a Tolueno.

No obstante, la situación es mucho más compleja debido a que se ha demostrado que la velocidad de ciclización depende de la posición del doble enlace. Por lo tanto, las olefinas con un doble enlace localizado en el centro de la molécula son menos reactivas que aquellas que lo tienen en los extremos de la molécula. Evidentemente la molécula se fija al catalizador mediante un contacto de dos puntos por intervención del doble enlace, y la ciclización tiene lugar únicamente si el extremo de la molécula se flexiona para formar un anillo cerrado. En efecto, el n-Hexano, el n-Hexeno-1 se puede ciclar directamente; sin embargo, el n-Hexeno-2 se puede ciclar solo después de isomerizarse a n-Hexeno-1.

La velocidad de deshidrociclización de las parafinas depende marcadamente del peso molecular de las parafinas. Una parafina  $C_6$  no se convertirá a Nafteno en las condiciones normales de reformación.

La velocidad de ciclización de una parafina  $C_7$  es pequeña, pero una parafina  $C_8$  se cicliza a más del doble de la velocidad de una  $C_7$ , una parafina  $C_{10}$  se ciclizará a una velocidad 5 veces mayor que una parafina  $C_7$ .

## Recuperación de Aromáticos

Si la reformación del petróleo se efectúa con el objeto primario de producir aromáticos, se selecciona una materia prima que tenga cualquier cantidad de Benceno, Tolueno y Xileno que hayan estado presentes en el crudo original además de Naftenos que da aromáticos en la deshidrogenación, también debe contener parafinas  $C_7$  a  $C_{10}$  que puedan ciclarse a aromáticos. Una materia prima para la producción de aromáticos podría contener en base volumétrica 50% de parafinas, 40 a 45% de Naftenos y de 5 a 10% de aromáticos. La reformación catalítica convertirá esto a 53% de parafinas, 0 a 5% de Naftenos y 42 a 47% de aromáticos. Normalmente la conversión de Naftenos a aromáticos es del orden de 90% ó más; la conversión de parafinas a aromáticos es muy pequeña, pero puede aumentar el rendimiento total de aromáticos en el orden de 10% ó más.

Se pueden usar procesos diferentes para recuperar los aromáticos de los productos de la reformación catalítica, éstos procesos pueden ser destilación, extracción por solventes, adsorción y cristalización.

La destilación fraccionaria simple no es satisfactoria debido a que el Benceno forma azeótropos con varios Naftenos y parafinas; además, hay otros muchos compuestos que tienen puntos de ebullición muy cercanos al de los aromáticos y sus volatilidades relativas son muy pequeñas para efectuar una buena separación. No obstante, mediante la adición de un tercer compuesto, las volatilidades de los aromáticos pueden aumentarse suficientemente de tal manera que permitan una separación por destilación. Sin embargo, una destilación azeotrópica en que se use una solución de agua y Tetil-Etil-Cetona

se puede usar para separar Tolueno, y una destilación extractiva usando Fenol se usa para separar Benceno y Tolueno.

Por lo tanto, el proceso que modernamente se usa en forma exclusiva en la separación de los aromáticos de la gasolina reformada es la extracción con solvente usando como solvente selectivo ya sea el Dióxido de Azufre líquido ó Dietilen-Glicol acuoso. El proceso de doble extracción con Dióxido de Azufre se usó durante la guerra para producir Tolueno en la elaboración de explosivos. El producto de la reformación catalítica que contiene de 21 a 28% de Tolueno se extrae con Dióxido de Azufre líquido a  $-32^{\circ}\text{C}$  para obtener un extracto que contiene de 65 a 70% de Tolueno. El extracto se lava con una fracción pesada de petróleo que tiene una alta selectividad para los no aromáticos, dando por resultado la consiguiente concentración del Tolueno en el extracto. El Tolueno se recupera por destilación y el Dióxido de Azufre se recircula al sistema.

En el caso del Tolueno y Xileno, el proceso del Dióxido de Azufre tiene ciertas ventajas particularmente en la recuperación. Sin embargo, el proceso Udex se usa más comúnmente en la extracción de Benceno. Este proceso se ilustra en la figura No. 4.03 y la tabla No. 4.8 da los análisis típicos antes y después de la extracción. Nótese que la aromaticidad es casi 100%. El proceso consiste esencialmente de extraer los aromáticos con una solución de Dietilen-Glicol en agua conteniendo cerca del 8 al 10% de agua a una temperatura de  $300^{\circ}\text{F}$ , usando una relación de solvente en peso de 8:1 que puede llegar hasta 15:1 .

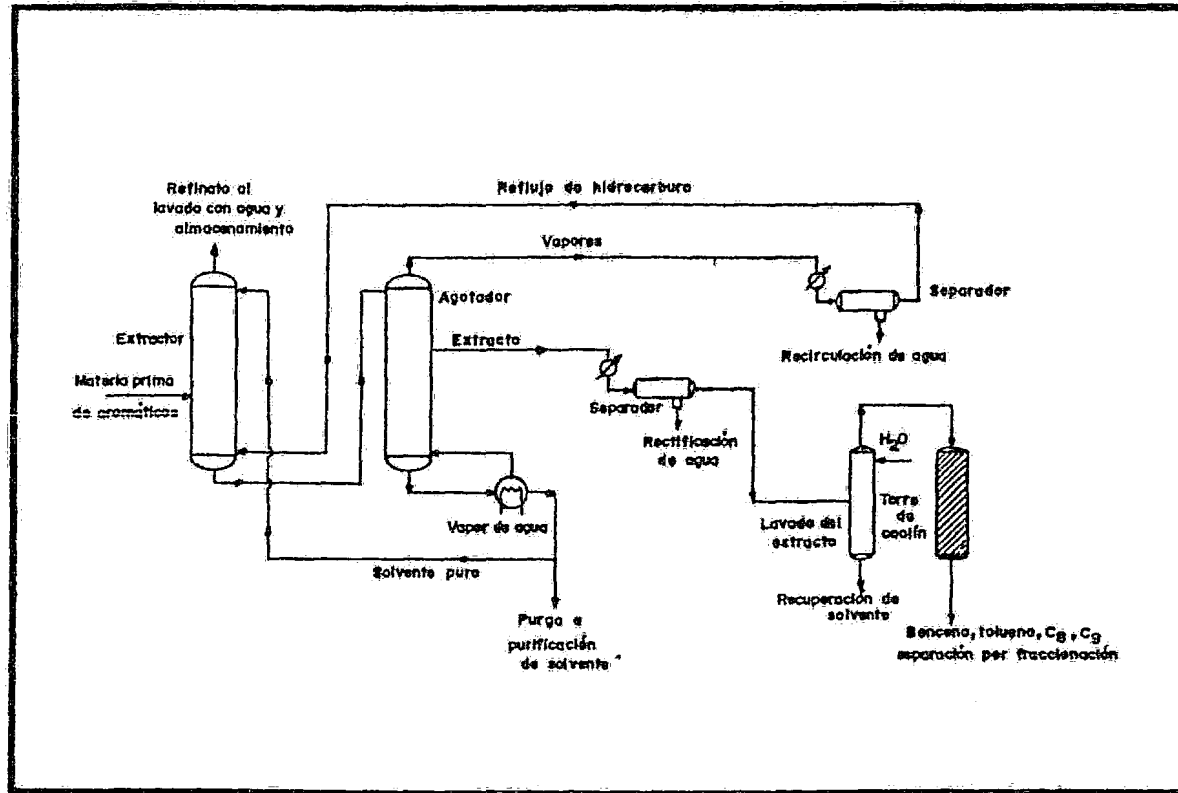


Fig. No.4. Proceso Udex de extracción.



(Todas las composiciones en volumen por ciento)

Componente	Nafta ácida West Texas (%)	Nafta endulzada West Texas (%)	Reformado típico (%)	Concentración de aromáticos (%)
Punto inicial de ebullición, 149°F	5.96	2.90	Depentizado	Trazas
Parafinas C <sub>8</sub>	5.16	4.29	5.89	—
Metilciclopentano	3.43	1.48	2.35	Trazas
Ciclohexano	3.52	2.15	0.41	—
Benceno	1.97	0.70	6.51	12.50
Naftenos C <sub>7</sub>	16.05	17.27	1.87	—
Parafinas C <sub>7</sub>	11.58	15.94	13.23	—
Tolueno	4.39	2.35	18.63	35.72
Naftenos C <sub>6</sub>	15.18	14.06	—	—
Parafinas C <sub>6</sub>	13.45	10.09	15.37	—
Aromáticos C <sub>6</sub>	4.84	4.57	20.08	38.50
C <sub>6</sub>	14.67	24.20	15.66	13.28

Tabla No. 4.3

Compuesto	Punto de ebullición (°F)	Punto de congelación (°F)
Benceno	176.2	+42.0
Tolueno	231.1	-139.0
o-Xileno	291.9	-13.3
m-Xileno	282.4	-54.2
p-Xileno	281.0	+55.9
Etilbenceno	277.1	-138.9

Tabla No. 4.4 Propiedades físicas de los Aromáticos

Los aromáticos se separan del solvente por destilación, se tratan con caolín para eliminar olefinas y mejorar el color y posteriormente se separan en fracciones puras mediante destilación. Si bien la selectividad del solvente se aumenta por la adición de agua, esto disminuye la solubilidad de los aromáticos, de suerte que en la práctica debe lograrse un balance entre una mejor selectividad y más elevados costos de destilación que resultan de un aumento en la cantidad de solvente usado.

Durante la operación comercial, se ha reportado una recuperación de Benceno de 99% ó más, Tolueno 96 a 99%, Xileno—85 a 93% y  $C_9$  alrededor de 70%. El Benceno grado nitración (—rango de ebullición de  $1^{\circ}C$ ) puede fabricarse mediante el uso del proceso Udex mientras que la extracción con Dióxido de Azufre no da un Benceno grado nitración ya que muchos aromáticos—cuyo punto de ebullición están en el rango del Benceno se quedan en el extracto.

#### Purificación de los Aromáticos.

El Benceno y el Tolueno se separan del extracto de los aromáticos usando un proceso convencional de destilación fraccionada.

Sin embargo, como se muestra en la tabla No. . . . , los aromáticos  $C_8$  son más difíciles de separar ya que hay cuatro isómeros que tienen propiedades similares. Todos éstos isómeros se producen en grandes cantidades en la reformación catalítica.

Aún cuando existe únicamente una diferencia de  $4^{\circ}F$  entre el punto de ebullición del Etil-Benceno y la del Xileno de menor punto de ebullición, el Etilbenceno puede separarse por superfraccionación usando de 300 a 350 platos y un reflujo que

varía de 60:1 a 80:1. La columna de fraccionamiento se divide en tres secciones de 200 pies conectadas en serie. La pureza del producto es mayor al 99% y el Etilbenceno de los fondos varía del 1 al 5% dependiendo de las condiciones de operación.

Debido al alto reflujo y de que la volatilidad relativa es muy cercana a la unidad, la operación de las columnas de destilación tiene algunas características particulares. No obstante, la cantidad retenida de líquido en la columna es equivalente a varios días de producción, y la columna responde con mucha lentitud, a cualquier cambio en las condiciones de operación. Por ejemplo, aún un cambio menor en la temperatura, presión, caudal de alimentación ó composición de las corrientes puede requerir varios días de operación antes de que se reestablezcan las condiciones de flujo estable.

El otro isómero que tiene un mercado sustancial es el o-Xileno que puede oxidarse a Anhídrido Ftálico. El o-Xileno es el isómero de más elevado punto de ebullición, y puede separarse por destilación fraccionada hasta obtener una pureza de 95% ó mayor. En la columna se requieren de 100 a 150 platos, con un reflujo de 15:1 a 20:1.

El p-Xileno es casi imposible de separarse por destilación, pero puede separarse por cristalización ya que el punto de congelación es considerablemente más elevado que el de los otros isómeros. La principal desventaja de la cristalización es su baja recuperación, que es cerca del 70%, lo que evita la producción de m-Xileno de alta pureza a partir

de los licores madres. Sin embargo, el rendimiento del p-Xile no puede incrementarse combinando cristalización con isomerización. Es decir, si el p-Xileno contenido en las aguas madres se pasa por un catalizador de isomerización ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  que contenga 0.5 a 1.5% Pt) a  $900^\circ\text{F}$  y 175 psig. En presencia de Hidrógeno, una fracción importante de orto y m-Xileno se convertirá a la forma para. De hecho, con un proceso de recirculación el orto y m-Xileno pueden isomerizarse prácticamente en forma completa para producir un p-Xileno de 99% de pureza.

El m-Xileno producido inicialmente a nivel comercial por la firma ORONITE CHEM. CO. , debido al mercado limitado del m-Xileno la mayoría del material no se recupera sino que se envía a solventes ó mezclas de gasolinas.

Muchos compuestos  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{10}$  y aromáticos más pesados -- también están presentes en el producto reformado. El único isómero  $\text{C}_9$  que ha recibido atención es el pseudoCumeno (1,2,4,5, Tetrametil-benceno) que puede ser separado por destilación fraccionada de la fracción  $\text{C}_9$ , usando aproximadamente 120 platos y usando un reflujo de 13:1. El isómero  $\text{C}_{10}$  de más interés es el Dureno (1,2,4,5 Tetrametil-benceno) el que puede separarse por cristalización debido a su alto punto de fusión de  $175^\circ\text{F}$ .

En la actualidad, la demanda de aromáticos mayores es tan pequeña que no garantiza su recuperación industrial, sin embargo éstos aromáticos son un enorme potencial de reservas de materias química en caso de requerirlo el mercado.

p-XILENO

Tecnología: ARCO TECHNOLOGY.

Aplicación: Un proceso para la recuperación de p-Xileno de alta pureza por cristalización a partir de mezcla de Xilenos.

Descripción: En el proceso de cristalización en dos etapas, los Xilenos son enfriados y cargados a la primera etapa de cristalización, la cual consiste de un cristalizador operando de  $-40^{\circ}$  a  $-50^{\circ}\text{C}$  seguido por un segundo cristalizador operando de  $-55^{\circ}$  a  $-70^{\circ}\text{C}$ .

El filtrado proveniente de la segunda etapa se une con la mezcla de Xilenos que van a la primera etapa de cristalización. Los cristalizadores son enfriados por refrigeración externa empleando Etileno refrigerante. El cristalizador de la primera etapa final opera a unos pocos grados de la temperatura Eutética de la alimentación de tal suerte que la recuperación del p-Xileno es muy cercana a la máxima teórica.

La mezcla de cristales, de la primera etapa fluyen a una centrífuga continua donde cristales de 85-90% de p-Xileno son eliminados del filtrado.

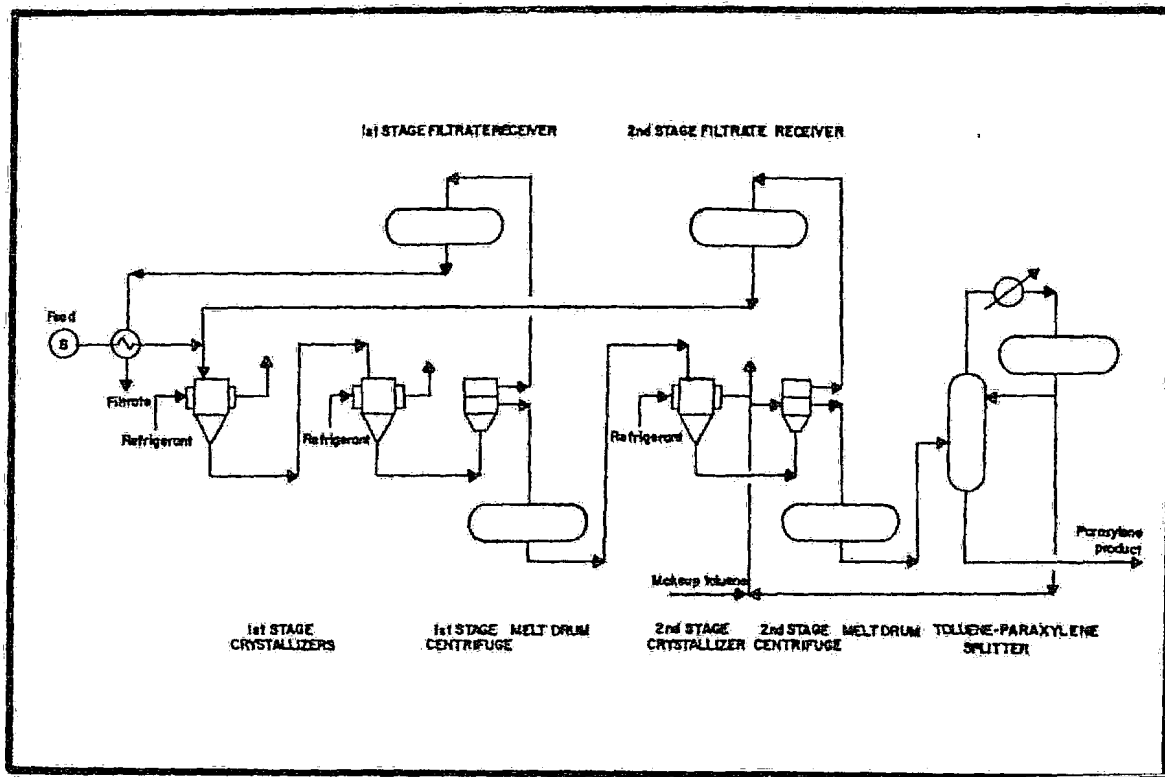
El filtrado de la primera etapa es intercambiado nuevamente con la alimentación y sale de la Unidad para venta como Xilenos ó como alimentación para la Unidad de isomerización de Xilenos.

Los cristales de la primera etapa son fundidos y cargados a un cristalizador sencillo de la segunda etapa, el cual opera de  $-20^{\circ}$  a  $0^{\circ}\text{C}$ . dependiendo del tipo de alimentación y de la pureza deseada. El cristalizador es enfriado externamente con Propano refrigerante.

La mezcla de cristales fluye del cristizador a una centrífuga continua de la segunda etapa la cual separa cristales del líquido.

El líquido filtrado, el cual es considerablemente alto en contenido de p-Xileno, es recirculado a la Primera Etapa. Los cristales son lavados con Tolueno en una centrífuga, y fundidos. La corriente de p-Xileno es alimentada al separador p-Xileno-Tolueno, donde el Tolueno obtenido en la parte superior es recirculado para lavado y el p-Xileno de alta pureza es obtenido de los fondos.

El proceso de Cristalización del p-Xileno es usualmente empleado en conjunción con el proceso de Isomerización de Xilenos. El p-Xileno es eliminado de la cristalización de la alimentación (una mezcla de aromáticos  $C_8$ ) y el p-Xileno separado de aromáticos  $C_8$  proveniente de la cristalización se envían a Isomerización. Este proceso más tarde re-equilibra los aromáticos  $C_8$  y produce una corriente de recirculación a la Unidad de cristalización.



413

**P-XYLENO-ARCO TECHNOLOGY INC.**

FIG. NO. 4.53

Servicios Auxiliares

Requerimientos: Por Ton. métrica, 99.5% de pureza.

Vapor (1.4 Kg/cm <sup>2</sup> )	410 Kg.
Vapor (17 Kg/cm <sup>2</sup> )	340 Kg.
Electricidad	475 Kwh
Agua de Enfriamiento	78 m <sup>3</sup>



p-XILENO

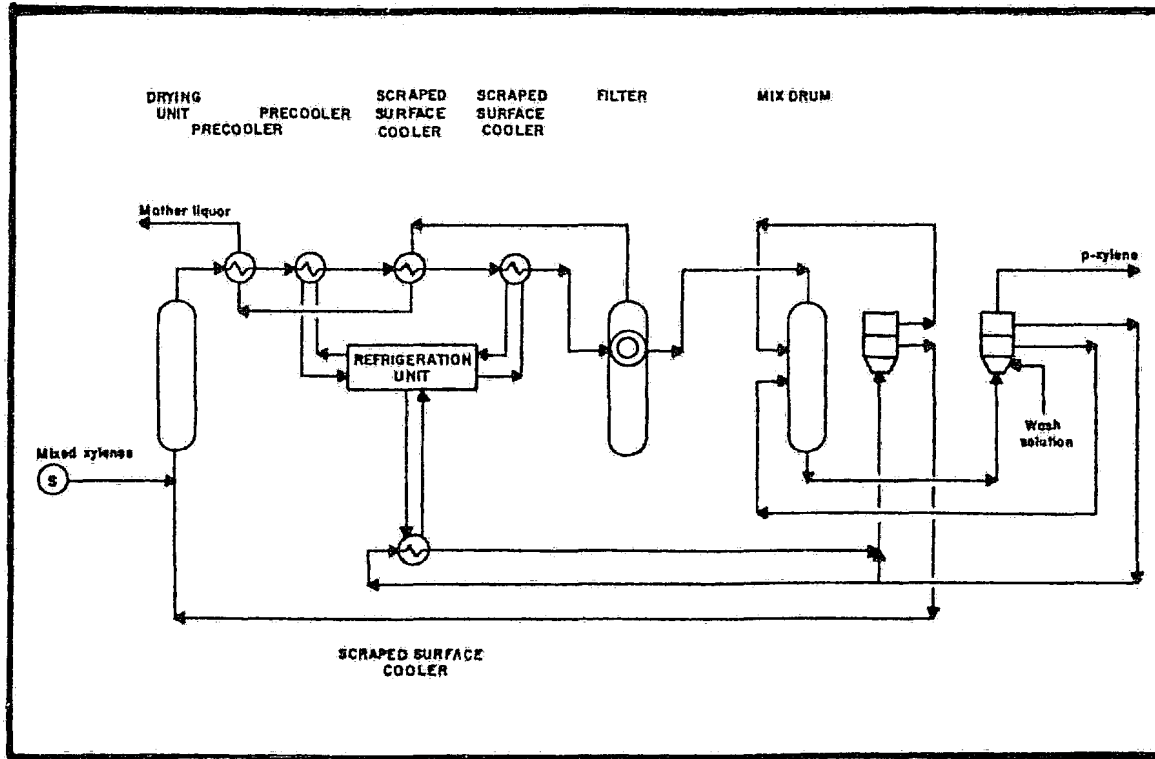
Tecnología: KRUPP-KOPPERS GMBH

Aplicación: Recuperación de p-Xileno a partir de mezclas de Xilenos por cristalización.

Descripción: El proceso de cristalización Krupp-Koppers hace uso de las diferentes solubilidades de Aromáticos C<sub>8</sub> en mezcla a temperaturas bajo cero.

La mezcla de alimentación, después de ser preenfriada con el filtrado del filtro rotatorio, es enfriada entre -60° y -68°C. del punto Eutéctico, dependiendo de la composición de la mezcla alimentada. Esto causa que aproximadamente 65% del p-Xileno contenido en la mezcla cristalice. Este p-Xileno es separado de la suspensión en un filtro rotatorio y mezclado en un recipiente con alta concentración de solución de p-Xileno, y entonces separado de las aguas madres por centrifugación y lavado para obtener un producto de alta pureza.

La mezcla centrifugada es aumentada a otro cristizador para producir p-Xileno cristalino el cual es adicionado al p-Xileno cristalino separado en el filtro rotatorio. El filtrado bajo en p-Xileno del filtro rotatorio puede ser enriquecido con p-Xileno en una planta de isomerización de Aromáticos C<sub>8</sub> y entonces recirculado a través de la planta de separación de p-Xileno.



116

P-XILENO-KRUPP-KOPPERS GMBH

Fig. 1.6

p-XILENO (SEPARACION: PAREX)

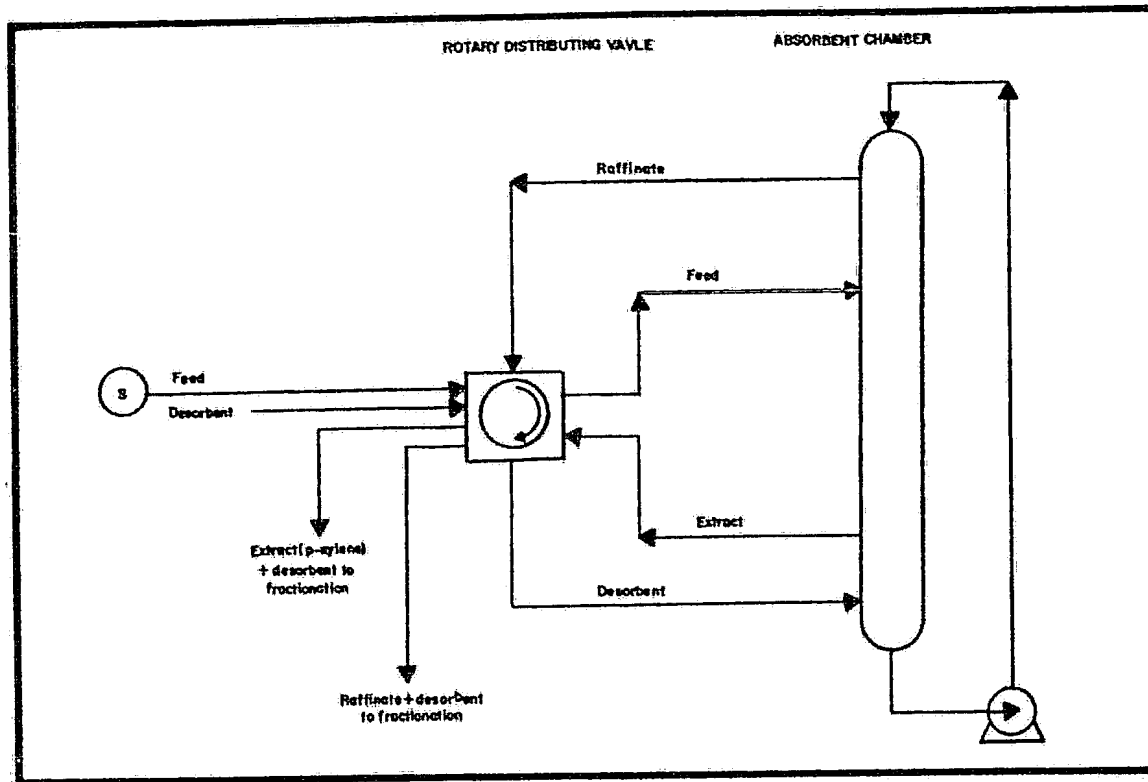
Tecnología: UOP PROCESS DIVISION

Aplicación: Un proceso para separación de p-Xileno a partir de mezclas con otros isómeros de Xilenos, Etilbenceno e Hidrocarburos no-aromáticos. El p-Xileno es recuperado a una pureza excesa de 99.5% y la eficiencia de extracción puede ser de 95%.

El proceso puede operar para extraer p-Xileno en operación de un sólo paso a partir de una mezcla de Aromáticos -  $C_8$  derivados de extracción ó del corte de  $C_8$  del reformado. - Alternativamente, se puede operar en conjunción con Isomerización de Xilenos, tal como el proceso Isomar de UOP, para obtener cualquier proporción requerida de Los productos aromáticos  $C_8$  como p-Xileno.

Descripción: El p-Xileno es recuperado por adsorción- a partir de la fase líquida en un lecho fijo de un adsorbente sólido. El p-Xileno adsorbido es entonces recuperado del adsorbente por lavado con un líquido desabsorbente. Teniendo un punto de ebullición diferente de cualquier aromático  $C_8$ . Los productos son separados del desabsorbente por fraccionación.- El arreglo del proceo PAREX simula flujo continuo a contra -- corriente del adsorbente y líquido, con el movimiento actual- del adsorbente sólido.

Condiciones de operación: El rango de temperaturas es entre 250-400<sup>o</sup>F con presiones moderadas. Acero al carbón es - utilizado en la planta. No se requiere de refrigeración ni de transporte de sólidos.



## SEPARACION DE P-XILENO — UOP PROCESS DIVISION

1.52

P-XILENO

Tecnología: MARUZEN OIL CO., LTD.

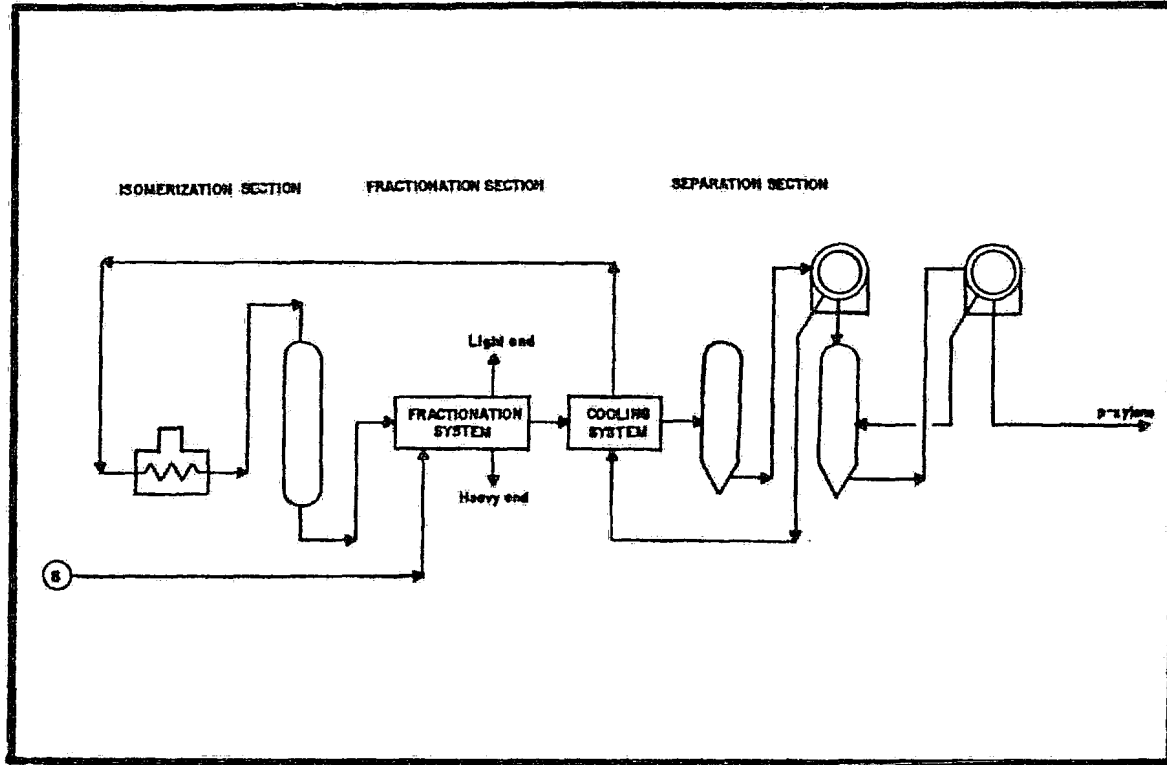
Aplicación: Un proceso para cristalización e isomerización de corrientes de mezcla de Xilenos para producir p-Xileno de alta pureza sobre 99.9% a partir de alimentación reformada. Los aromáticos pesados y ligeros pueden ser usados como gasolina.

Descripción: La alimentación reformada es inicialmente separada en ligeros y pesados con un corte de corriente rica en Xileno.

Los Xilenos recirculados son también enviados a través de un sistema de fraccionación junto con la alimentación. Este corte es preenfriado con las aguas madres de la centrífuga de la primera etapa y enfriado por un método único con gas Etileno, siendo directamente absorbido por la corriente. Esto proporciona una mezcla conteniendo cristales de p-Xileno.

La mezcla es centrifugada y parcialmente refundida y alimentada a una segunda etapa de centrifugación donde el p-Xileno puro es producido. El p-Xileno escaso de las aguas madres de la centrífuga de la primera etapa es isomerizado sobre un lecho fijo de catalizador sílica-alúmina a presión atmosférica con vapor a las condiciones de equilibrio de la mezcla de Xilenos. El catalizador tiene excelente actividad y mantiene un 100% de recuperación de aromáticos.

La corriente isomerizada es mezclada con la alimentación fresca, y el ciclo se repite.



420

**P-XILENO - MARUZEN OIL CO., LTD**

1963

Servicios Auxiliares

Requerimientos: Por Ton métrica/año, p-Xileno

Aceite combustible	$3.6 \times 10^6$
Energía eléctrica	239
Agua de Enfriamiento	175
Catalizador y Químicos	1.7

## ISOMERIZACION DE XILENOS

Tecnología: MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.

Aplicación: Un proceso para producir meta, para y orto Xileno y Etil-benceno de alta pureza: Benceno, Tolueno,  $C_9$  y  $C_{10}$  son subproductos.

Descripción: La alimentación de la mezcla de Xilenos es combinada con el efluent. isomerizado y alimentado a un extractor donde es puesto en contacto con el solvente  $HF-BF_3$  en una dilución. El m-Xileno que sale del extractor es un complejo de m-Xileno- $HF-BF_3$ . Parte de éste complejo es disociado en un separador para obtener el m-Xileno de alta pureza y también  $HF-BF_3$  para recircularlo al reactor.

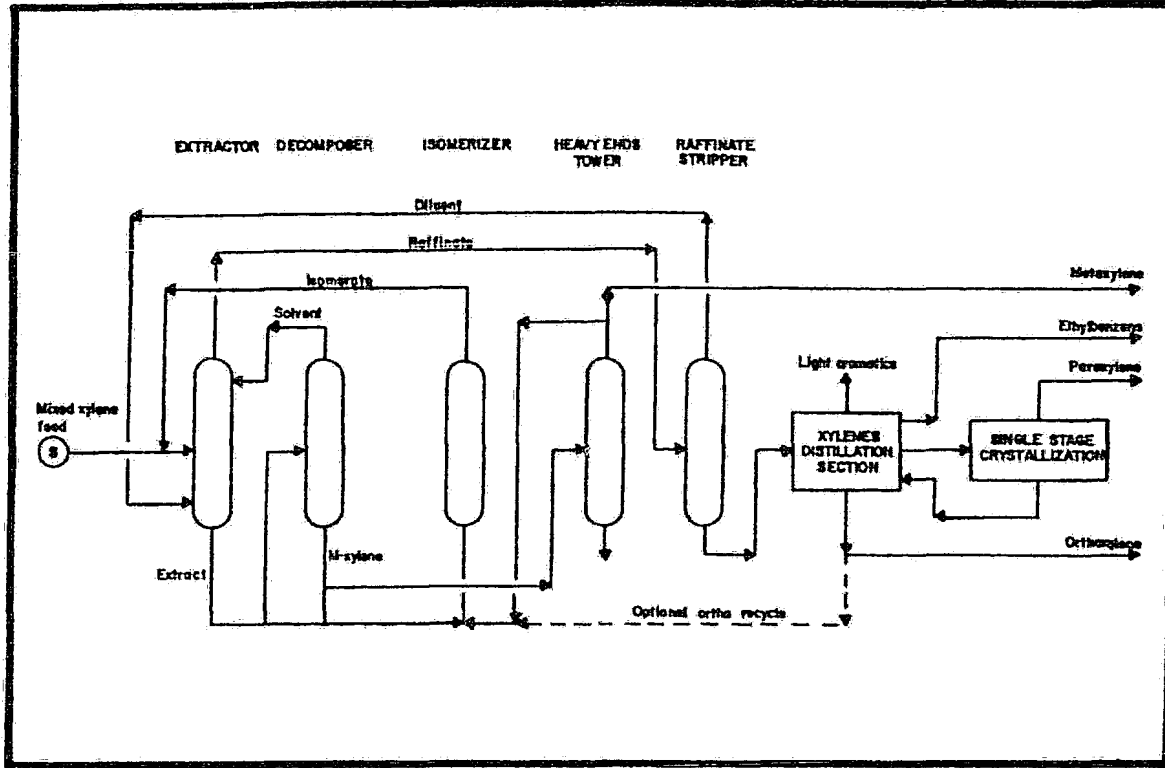
Los residuos del complejo, junto con el m-Xileno no utilizado como producto del separador, es isomerizado a temperaturas y presiones moderadas con un agente complejo que ahora actúa como un eficiente catalizador de isomerización. El efluente isomerizado, una mezcla en equilibrio de para, orto y meta Xilenos, junto con  $HF-BF_3$  son recirculados al extractor. Cuando el m-Xileno puro no es producido en la corriente de separación de m-Xileno proveniente del separador, es fraccionado en una torre de pesados para eliminar las pequeñas cantidades de aromáticos  $C_9$  y  $C_{10}$  formados en las etapas de extracción e isomerización.

La corriente principal del extractor contiene Etil-benceno, para y orto Xileno y trazas de m-Xileno. Esta es fraccionada en el separador de refinación para eliminar el solvente y el diluyente el cual es recirculado al extractor.



El producto refinado es entonces fraccionado en la sección de destilación de Xilenos para eliminar cualquier componente ligero y producir Etil-benceno de alta pureza y o-Xileno. El p-Xileno 93-98% de destilación es purificado al 99.5% por una etapa sencilla de cristalización.

El funcionamiento del proceso incluye: (1) Recuperación de Etil-benceno, orto y para Xileno con previa eliminación selectiva de m-Xileno; (2) p-Xileno de alta concentración es producido en el producto de isomerización; (3) uso de un agente común para extracción del m-Xileno e isomerización con cambios mínimos en las condiciones de operación; (4) las presiones y temperaturas de operación son relativamente bajas; (5) El proceso es extremadamente flexible y puede ser diseñado para producir cualquier relación deseada de para, orto ó meta Xileno. La producción de Etil-benceno es limitada; (6) Alta conversión por paso de m-Xileno a p-Xileno es también lograda, debido a la ausencia de p-Xileno en la alimentación al sistema de isomerización; (7) Altos rendimientos debido a reacciones laterales en la isomerización son limitados; (8) Sistema de venteo y drene de residuos, y (9) Sobre 99% de m-Xileno es obtenido.



# ISOMERIZACION XILENOS - MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC

FIG. 1b. 1, 11

ISOMERIZACION DE XILENOS

Tecnología: UOP PROCESS DIVISION (ISOMAR)

Aplicación: Cualquier mezcla no en equilibrio de Aromáticos  $C_8$  es eficientemente isomerizada cerca del equilibrio. El isómero deseado (ó isómeros) es separado del efluente del reactor y el residuo recirculado para obtención final.

Carga: La alimentación puede ser cualquier mezcla de aromáticos  $C_8$ ; por ejemplo de reformación catalítica ó de gasolina de pirólisis. Con frecuencia se puede presentar Etil - benceno arriba de 40%, lo cual no perjudica a la operación.

Las alimentaciones pueden ser extractos de solvente - puro ó cortes de fraccionación conteniendo 25% de compuestos saturados. El suministro de hidrógeno puede ser de la planta de reformación catalítica ó de cualquier otra fuente disponible. El consumo de Hidrógeno no es considerable.

Productos: La pureza de los productos, usualmente para u orto Xileno, ó ambos, depende principalmente de los procedimientos de separación involucrados. El proceso ISOMAR es fácilmente adaptable para obtención de p-Xileno puro cuando es acoplado con la unidad del proceso UOP PAFV, ó a cristalización convencional y o-Xileno de pureza estándar cuando se acopla con fraccionación eficiente. Cuando los compuestos saturados son elevados en la alimentación, se puede llegar a o-Xileno de 99% de pureza.

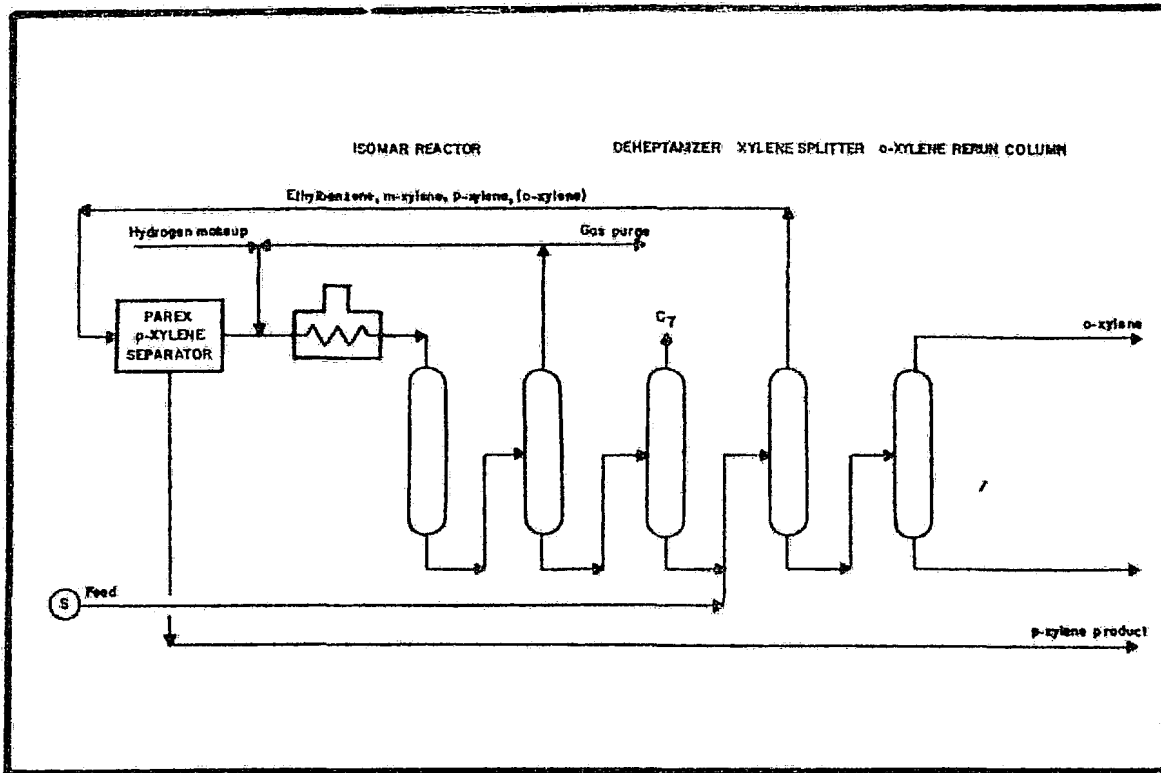
Descripción del proceso: La alimentación al reactor de aromáticos  $C_8$ , con deficiencia en uno ó más componentes respecto a la composición de equilibrio, es procesada sobre un -

lecho catalítico fijo en presencia de Hidrógeno. La porción líquida del efluente, se separada para eliminar los subproductos aromáticos ligeros y pesados, así como los materiales fraccionados como resultado de la presencia de compuestos saturados en la alimentación. El p-Xileno y/o orto-Xileno son separados de la fraccionación resultante del corte principal.

Condiciones de operación: Temperatura y presiones moderadas, permitiendo el uso de Acero al carbón y otros equipos convencionales.

Rendimientos: La siguiente lista representa rendimientos típicos para 2 casos de operación comercial: (a) Con recuperación de o-Xileno y p-Xileno; (b) Con recuperación sólomente de p-Xileno.

COMPOSICION DE LA ALIMENTACION	(a) UNIDADES EN PESO	(b) UNIDADES EN PESO
Etilbenceno	17.3	17.1
p-Xileno	17.6	20.6
m-Xileno	43.3	40.9
o-Xileno	21.8	21.7
REND. EN PROD.		
o-Xileno	37.2	0.0
p-Xileno	54.6	83.2



**ISOMERIZACION XILENOS—UOP PROCESS DIVISION**



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**"TEORIA DE MODULOS BASICOS COMO TECNICA  
EN EL ANALISIS DE PROCESOS Y SU POTENCIAL  
DE ADAPTACION EN MEXICO".**



EXAMENOS PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

## T E S I S

Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

**MARCO ANTONIO FLORES DELGADO**

Tomo 2

México, D. F.

1983

POLIETILENOEspecificaciones:

- 1) TIPO I ASTM. Grav. específica 0.912-0.925: Baja densidad, Regular, convencional o Polietileno de alta presión.
- 2) TIPO II ASTM. Grav. específica 0.925-0.940: Polietileno de densidad intermedia o mediana.
- 3) TIPO III ASTM. Grav. específica 0.940-0.965: Alta densidad, Linear ó Polietileno de baja presión

POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	95,043	96,411	95,646	91,424	91,243
IMPORTACION	41,283	62,105.3	76,347	143,045	175,161
EXPORTACION	= = = =	5.4	- - - -	- - - -	- - - -
CONSUMO APARENTE	136.326.	158,510.9	171,993	234,409	266,404
CRECIMIENTO C.A. %	26.4	16.3	8.5	36.3	13.6
CAPAC. INSTALADA	99,000	99,000	99,000	99,000	99,000

NOTAS: (1) La importación incluye Polietileno pigmentado sin considerar el Pigmento.

(2) Existen Proyectos por: 240,000 T/A Status: Construcción  
240,000 T/A Status: Planeación.

(3) Productor: ITHY.

Cuadro 4.33



POLIETILENO ALTA DENSIDAD  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	---	3,266	58,432	66,853	78,058
IMPORTACION	45,374	56,405	14,691	42,447	23,819
EXPORTACION	---	---	---	---	---
CONSUMO APARENTE	45,374	56,671	73,123	109,300	101,877
CRECIMIENTO C.A. %	17.9	31.5	22.5	49.4	(6.8)
CAPAC. INSTALADA	---	100,000	100,000	100,000	100,000

NOTAS: (1) Existen Proyectos por: 100,000 T/A Status: Construcción  
100,000 T/A Status: Planeación.

(2) Productor: PEMEX.

Cuadro 4.34

CUADRO 4.33  
 POLIETILENO BAJA DENSIDAD  
 CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>CONSUMO</u>	307,431	357,482	419,501	469,840	526,220	589,370	660,090	739,300
<u>OFERTA</u>								
Producción								
Planta I ( - ) Reynosa	29,000	29,000	29,000	29,000	29,000	29,000	29,000	29,000
Planta II ( - ) Peza Rica	70,000	70,000	70,000	70,000	70,000	70,000	70,000	70,000
Planta III (240,000 T/A) La Cangrejera	192,000	216,000	240,000	240,000	240,000	240,000	240,000	240,000
Planta IV (240,000 T/A) L. del Ostión	-	-	-	140,000	192,000	216,000	240,000	240,000
Planta V (180,000 T/A)	-	-	-	-	-	63,000	128,000	160,000
Producción Total	291,000	315,000	339,000	479,000	531,000	618,000	707,000	739,000
Déficit	16,431	42,482	80,501	-	-	-	-	-
Excedente	-	-	-	9,160	4,780	28,630	46,910	-

431

CUADRO 4.36  
 POLIETILENO Y ALTA DENSIDAD  
 CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>	120,912	140,493	164,492	185,870	210,040	237,350	268,200	303,060
<b>OFERTA</b>								
Producción								
Planta I (100,000 T/A) Pasa Rica	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Planta II (100,000 T/A) Morelos	-	-	17,500	80,000	90,000	100,000	100,000	100,000
Planta III (100,000 T/A) Dos Bocas	-	-	-	-	35,000	80,000	90,000	100,000
<b>PRODUCCION TOTAL</b>	100,000	100,000	117,500	180,000	225,000	280,000	290,000	300,000
<b>Déficit</b>	20,912	40,493	46,992	5,870	-	-	-	3,060
<b>Excedente</b>	-	-	-	-	14,960	42,650	21,800	-

POLIETILENOMaterias Primas:

## ETILENO

## Disponibilidad:

El abastecimiento de este Hidrocarburo fue satisfactorio hasta el año de 1980, considerando el inicio de operación de la Planta de 182,000 T/A por parte de PEMEX en 1978. A partir de 1981 se tuvo que recurrir a la importación. Se espera un déficit para 1983 y 1984 el cual se espera ser cubierto -- por la Planta Etileno VI, actualmente en fase de construcción y que entrará en operación en Junio de 1985, disponiendo de un excedente a partir de este año (Ver cuadros Nos. 4.25 y 4.26).

## POLIETILENO

La historia del Polietileno es extremadamente interesante y es otro ejemplo de los resultados inesperados que se pueden obtener de la investigación, y de la importancia que juega la casualidad en tal trabajo. Hasta 1935, por lo general se pensaba que el Etileno no podía polimerizarse. En 1932, J. C. Swallow y M.W. Perriw de la Imperial Chemical Industries, Ltd., sugirieron que se llevaran a cabo investigaciones en reacciones químicas a presiones super-altas con la esperanza de que pudieran obtenerse efectos no conocidos. Durante el período de 1932 a 1933 se experimentó con 50 reacciones, pero los resultados fueron desalentadores. Sin embargo, uno de los experimentos realizados en Marzo de 1933 involucró la reacción entre Etileno y Benzaldehído a  $170^{\circ}\text{C}$  y 1400 atm. de presión. Las paredes del recipiente se cubrieron con una capa muy delgada de un sólido blanco seroso, que se identificó como polímero del Etileno.

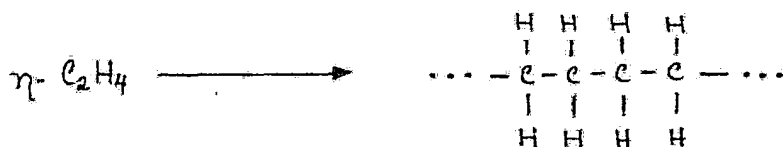
Sin embargo, cuando el experimento se repitió con Etileno sólo, hubo una descomposición explosiva a Carbón, Hidrógeno y Metano que destruyó el aparato. Los experimentos se suspendieron temporalmente hasta que se diseñó un nuevo aparato.

En Diciembre de 1935 se repitió el experimento, y se obtuvieron 8 gramos de polietileno en polvo. Después se encontró que el éxito del experimento se debió a una fuga en las juntas del aparato. Esto hacía necesaria la adición de Etileno para reemplazar el que se fugaba por la junta, y por coincidencia el Etileno que se añadía contenía precisamente

la cantidad necesaria de Oxígeno para catalizar la polimerización.

**Reacción:**

El proceso de alta presión involucra la reacción directa



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -22300$$

$$\Delta F_{298}^{\circ} = -12000$$

con varias reacciones posibles colaterales, tales como



La polimerización es posible únicamente por el uso de un catalizador selectivo. Los catalizadores de radical libre que pueden usarse como iniciadores incluyen el Oxígeno, Peróxidos como el Peróxido de Benzoilo, Hidroperóxidos, compuestos Azo, etc.

Comercialmente, la polimerización se realiza a presiones de 1500 atm., temperaturas de 375 a 410°F, usando 0.03 a 0.10% de O<sub>2</sub> como catalizador. El Etileno debe ser de alta pureza (aprox. 99.5% de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) y debe estar libre de compuestos no saturados, como el Acetileno. Puesto que la temperatura crítica del Etileno es aproximadamente de 50°F, no puede licuarse a las temperaturas usadas para la polimerización.

Debido a las altas presiones y a la necesidad de mantener un preciso control de la temperatura, la polimerización

se efectúa continuamente en un reactor tubular de Acero inoxidable. Como diluyente se puede usar benceno ó Agua, lo que -- permite un mejor control de ésta reacción exotérmica. Si se -- usa un diluyente orgánico, tanto el monómero como el polímero son solubles a las temperaturas y presiones que se usan, de -- manera que se obtiene una verdadera solución de polimeriza -- ción.

### Proceso de Fabricación/Separación.

El proceso de alta presión iniciado por la ICI (Imperial Chemical Industries) para el Polietileno se ilustra en la figura No. 4.72 . El Etileno alimentado se purifica por destilación para dar una pureza de 99.3% de  $C_2H_4$  ó más, mezclándose con Oxígeno y comprimiéndose a 1500 atm. La polimerización tiene lugar a 375<sup>o</sup>F con medios especiales para mantener condiciones isotérmicas. Alrededor de 25% del Etileno se convierte por paso. El efluente del reactor pasa a un separador el cual recircula el Etileno a un paso intermedio del compresor de gas. El líquido del separador está formado por Polietileno viscoso de color de agua el cual es extruído, enfriado y picado para almacenamiento y embarque. El producto tiene un peso molecular de 18000 a 30000 y el rendimiento total basado en Etileno es de 95%.

Este proceso está sujeto a modificación, dependiendo de las propiedades físicas particulares que se desean para el Polietileno. Por ejemplo, en el proceso que usa como solvente agua, la materia prima está formada por una mezcla de 1.0:1.0-1.5 de Etileno, Benceno y Agua. Esta contiene alrededor de 100 ppm de Oxígeno que sirve como iniciador. Esta mezcla se alimenta al reactor tubular de acero inoxidable; a lo largo del reactor se inyecta agua que lleva cantidades adicionales de iniciador. Alrededor de 17% de Etileno se convierte al polímero. El Polietileno se disuelve en Benceno, y finalmente se separa destilando el Benceno del polímero no-volátil.

### Propiedades del Polietileno de Alta Presión.

Las características principales del Polietileno de al



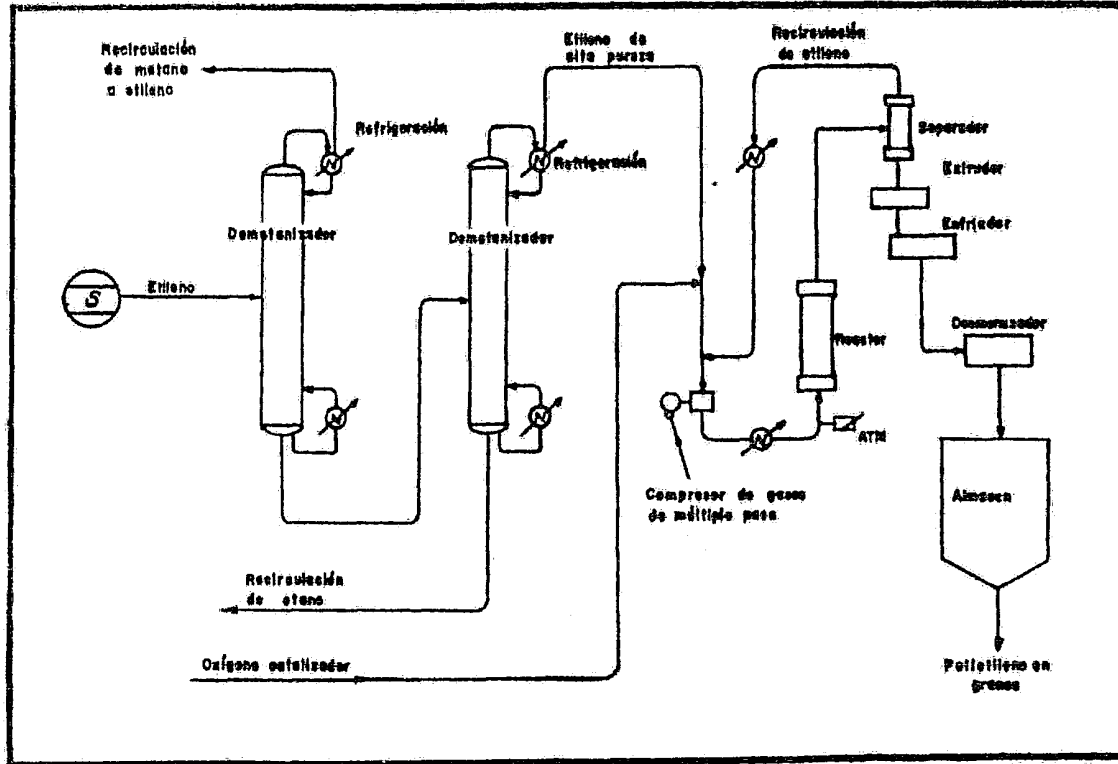
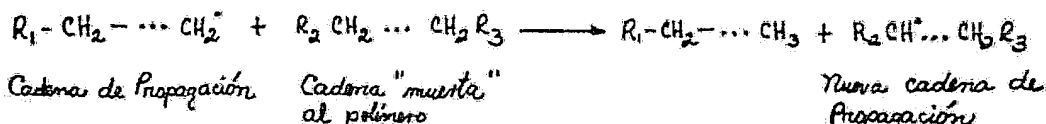


Fig. No.4.72 Proceso I.C.I. de alta presión para Polietileno.

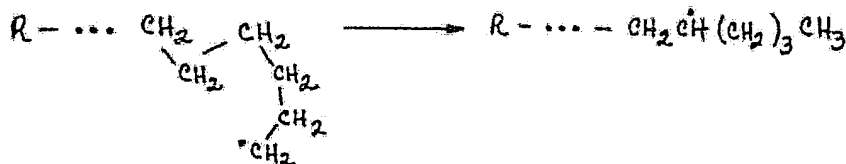
ta presión es su baja densidad (0.91-0.94) y una moderada cristalinidad (50-60%). Funde a alrededor de 240°F y es soluble en muchos solventes a temperaturas cercanas a los 200°F.

Si bien no se conocen solventes que actúen en éste material a temperatura ordinaria, algunos materiales provocan hinchamiento ó roturas en el Polietileno a temperatura ordinaria.

El Polietileno de baja densidad contiene cadenas arborescentes de distintos tipos. El primer tipo de arborescencia se produce por transferencia intermolecular de cadenas del tipo:



Este tipo provoca arborescencia que son aproximadamente de la misma longitud que la cadena principal del polímero. Sin embargo el segundo tipo de arborescencia es por mucho más común, e involucra la formación de arborescencias más cortas que contienen normalmente de 2 a 4 átomos de Carbono por arborescencia. Este tipo de arborescencia se atribuye a la transferencia intramolecular de cadenas formadas por anillos no estables tales como



Polietileno de Alta Densidad.

El desarrollo del catalizador de Ziegler permitió la polimerización del Etileno a bajas presiones y temperaturas .

El polímero resultante se conoce como Polietileno de baja temperatura, ó Polietileno de alta densidad. Las características principales del polímero son una estructura esencialmente lineal con pocas arborescencias, con más de 90% de cristalinidad y una densidad de 0.95 a 0.97 y un punto de fusión de --- 275<sup>o</sup>F.

No obstante la ventaja de operar a baja temperatura y presión, el Polietileno de alta densidad es más caro debido al costo de la preparación del catalizador y a la separación del polímero de la mezcla de reacción. El Polietileno de alta densidad es más duro, rígido, y tiene una mayor resistencia a la tensión si se compara con el material de baja densidad. Debido a éstas ventajas, se usa con preferencia en el moldeo --- por inyección de utensilios en general, producción de botellas mediante el moldeo de soplo y en la fabricación de tubería.

El proceso original de Ziegler para la polimerización del Etileno ha sufrido muchas modificaciones, y en la actualidad se emplean varias de sus versiones. En general, la polimerización se lleva a cabo bajo presiones que varían de la atmosférica hasta menos de 100 atm y de temperaturas que van --- desde las ordinarias hasta 200<sup>o</sup>F. El primer paso del proceso es la preparación del catalizador. Esto se realiza añadiendo una solución de una sal metálica como el Tetracloruro de Titanio a un alquilo metálico como el Trietil-Aluminio. Se efectúa una reacción exotérmica en la que se forma un precipitado coloreado y el Titanio se reduce a una valencia interior, predominantemente Tetracloruro. Por la adición de un solvente --- como el hidrocarburo, parte del precipitado se dispersa como una suspensión coloidal que es el catalizador activo para la polimerización.

La polimerización se realiza continuamente en un reactor agitado, del cual se elimina el calor de reacción mediante enfriamiento. Debido a la alta reactividad de los alquilos de Aluminio, es esencial que todos los reactantes estén secos, no tengan Oxígeno ni otros hidrocarburos no saturados como el Acetileno. El Etileno se alimenta bajo presión moderada, se disuelve en el solvente y es convertido al polímero. El solvente ayuda a dispersar el catalizador y permite una mejor agitación de la mezcla a medida que se forma el polímero. Puesto que el Tricloruro de Titanio es insoluble, la polimerización es una reacción de superficie en la cual el Etileno se difunde a la superficie del Tricloruro de Titanio en donde tiene lugar la reacción. Sin embargo, aún existe considerable incertidumbre respecto al mecanismo real de la reacción, no obstante las investigaciones que se han reportado en la literatura.

Una desventaja importante del proceso Ziegler es el hecho de que el catalizador tiene tendencia a colorear el polímero, por lo que se requieren elaborados procesos de purificación. Después de la polimerización, el catalizador se destruye ó "mata" para permitir su eliminación del producto. Esto puede lograrse por la adición de Alcohol Etilico ó agua -- que reaccionarán con los alquilos, seguido de la filtración de la suspensión del polímero. Se realizan posteriores purificaciones lavándolo con agua ó ácido diluido para eliminar las impurezas metálicas, y se calienta al vacío para remover los solventes volátiles, etc. El polímero purificado se seca, se mezcla con pigmentos y antioxidantes, procesándose para dar el polvo convencional requerido por las industrias de plástico.

Un problema molesto que se encuentra en la polimeriza

ción del Etileno ó Propileno usando los catalizadores Ziegler es la adherencia del polímero en las paredes del reactor, agitador y demás recipientes de proceso. Estos depósitos reducen la transferencia de calor y aumentan la potencia requerida para la agitación. Periódicamente el reactor debe limpiarse separando los depósitos acumulados mediante calentamiento en presencia de un solvente apropiado.

Debe destacarse que la descripción anterior del proceso Ziegler indica solo las condiciones típicas de operación, y que cada fabricante opera de manera diferente, dependiendo de la disponibilidad de la patente y de la información confidencial. Es decir, el catalizador puede premezclarse, ó el alquilo y el Cloruro del metal pueden alimentarse al reactor separadamente. La naturaleza del catalizador y el método de preparación son muy importantes, porque determinan la actividad del catalizador y el peso molecular del producto. Las condiciones de operación varían en amplio rango, y pueden deliberadamente cambiarse para modificar la naturaleza del polímero.

#### Otros Procesos de Baja Presión

El proceso de la PHILLIPS PETROLEUM CO. se basa en el uso de un catalizador inorgánico como el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en un soporte de Sílica y Aluminio. El catalizador, Etileno y un solvente - como el Ciclohexano ó Xileno se cargan al reactor a temperatura de 200 a 300°F y a presiones de 100 a 500 psig.

Tanto el Etileno como el Polietileno son solubles en el solvente bajo éstas condiciones. El efluente del reactor - pasa a un tanque flash en el cual se vaporiza el Etileno disuelto y algo de solvente, y la solución del polímero se filtra

para eliminar el catalizador. La solución se enfría y se añade un antidisolvente, tal como el agua para facilitar la precipitación del polímero de la solución. Luego el polímero se seca y se convierte a polvo de moldeo en la manera usual. El rendimiento total del polímero es de 98% basado en el Etileno que se alimenta.

El éxito del proceso Phillips depende mucho del catalizador. Se sabe de las patentes, que el catalizador está formado con 1 a 3% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , posiblemente estabilizado con  $\text{SrO}$ , soportado en un catalizador de cracking comercial cuya base es de 99:10 de Sílica-Alúmina.

Varios óxidos metálicos pueden usarse como iniciadores. El catalizador es activado calentándolo por varias horas a temperaturas mayores de  $750^\circ\text{F}$ , usando mezclas de vapor y aire. Tanto el peso molecular como las propiedades físicas del polímero dependen del tipo de catalizador que se use y de la temperatura de activación.

La STANDARD OIL de Indiana, U.S.A., desarrolló un proceso similar para la fabricación de Polietileno. En las patentes se describen los siguientes dos tipos de catalizadores: (a) Níquel y/o Cobalto soportado en carbón activado; (b) Óxido de Molibdeno soportado en Alúmina y otros óxidos. El catalizador de Molibdeno es más efectivo, y presumiblemente el que se usa en el comercio. En las patentes se señalan varios activadores principalmente compuestos alcalinos y alcalinotérreos. La activación se efectúa mediante calentamiento en atmósfera reductora a temperaturas de  $600^\circ\text{F}$  ó mayores, para convertir el Molibdeno hexavalente a valencias de 3 a 5.

La polimerización se lleva a cabo a temperaturas de -

450 a 520° F y presiones de 40 a 80 atm en presencia de un solvente. El Etileno que no se convierte se flashea, la solución del polímero se filtra para separar el catalizador recuperándose el solvente por destilación. El polímero fundido se ex-truye, se enfría y se procesa en forma convencional.

POLIETILENO ( AD )

**Tecnología:** UNION CARBIDE CORP.

**Aplicación:** Un proceso en fase gaseosa para la manufactura de Polietileno alta densidad a partir de Etileno.

**Descripción:** Un rango comercial completo de Polietilenos de alta densidad es producido usando un lecho fluidizado soportado, conteniendo el catalizador de Cromo. El producto es en seco, de forma granular teniendo partículas con diámetros promedio de 1/2 mm. y libras de finos. La densidad promedio es cerca de  $500 \text{ kg/m}^3$ . El punto de fusión y la distribución del peso molecular son controlados por la selección del catalizador y por las condiciones de operación. La densidad del polímero es controlada por la incorporación de un comonomero. La alta eficiencia del catalizador descarta la necesidad de eliminación del catalizador.

Todos los compuestos innecesarios son eliminados de este proceso lo cual resulta en extremados bajos niveles de contaminación ambiental, eliminando los riesgos por fuego y explosión, haciendo el proceso de fácil operación y mantenimiento.

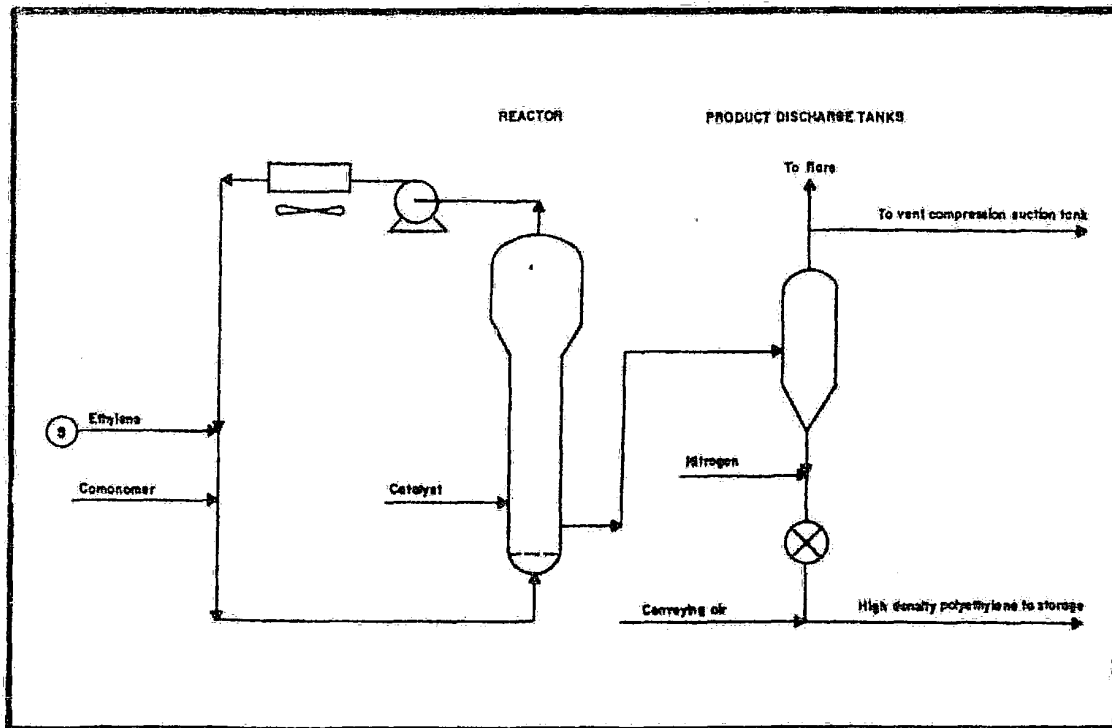
Un reactor de línea con capacidad de 90000 ton./año está en servicio en distintas plantas, y un reactor de 105000 tons./año está en etapa de ingeniería.

El Etileno gaseoso, comonomero (si es requerido) y el catalizador seco son alimentados al sistema reaccionante el cual consiste de un reactor de lecho fluidizado, un ciclo de compresión y uno de enfriamiento. La reacción ocurre por debajo de 300 psig ( $21 \text{ kg/cm}^2$ ) y a  $85-105^\circ\text{C}$ , dependiendo del



producto deseado. El gas de circulación fluye en el lecho del polímero a producir, proporcionando el monómero para la reacción de polimerización y actuando como el medio para eliminar el calor. El calor de la reacción es eliminado por enfriamiento del gas de circulación en un enfriador con aire. Un compresor centrífugo de una sola etapa circula el gas.

El producto granular fluye intermitentemente a los tanques de descarga. El material que entra a los tanques de descarga es 95% polímero y 5% monómero en peso.



147

**POLIETILENO (AD) - UNION CARBIDE CORP.**

FIG. No. 4.73

Servicios Auxiliares

Por ton. métrica de polímero granular.

Catalizador, \$ U.S. (Materiales)	4.0-6.5 **
Electricidad, Kw-hr	260
Agua de enfriamiento	No requiere**
Nitrógeno, Mm <sup>3</sup>	50
Vapor	No requiere

\* Los costos del material del catalizador dependen del catalizador específico.

\*\* Puede emplearse en el ciclo de la reacción enfriamiento con agua en lugar del enfriador con aire - como se muestra en el diagrama respectivo. La alternativa a decidir dependerá de un análisis comparativo resultado de un estudio técnico-económico el cual muestre la ventaja de utilizar aire ó agua como medio de enfriamiento.

POLIETILENO ( AD )

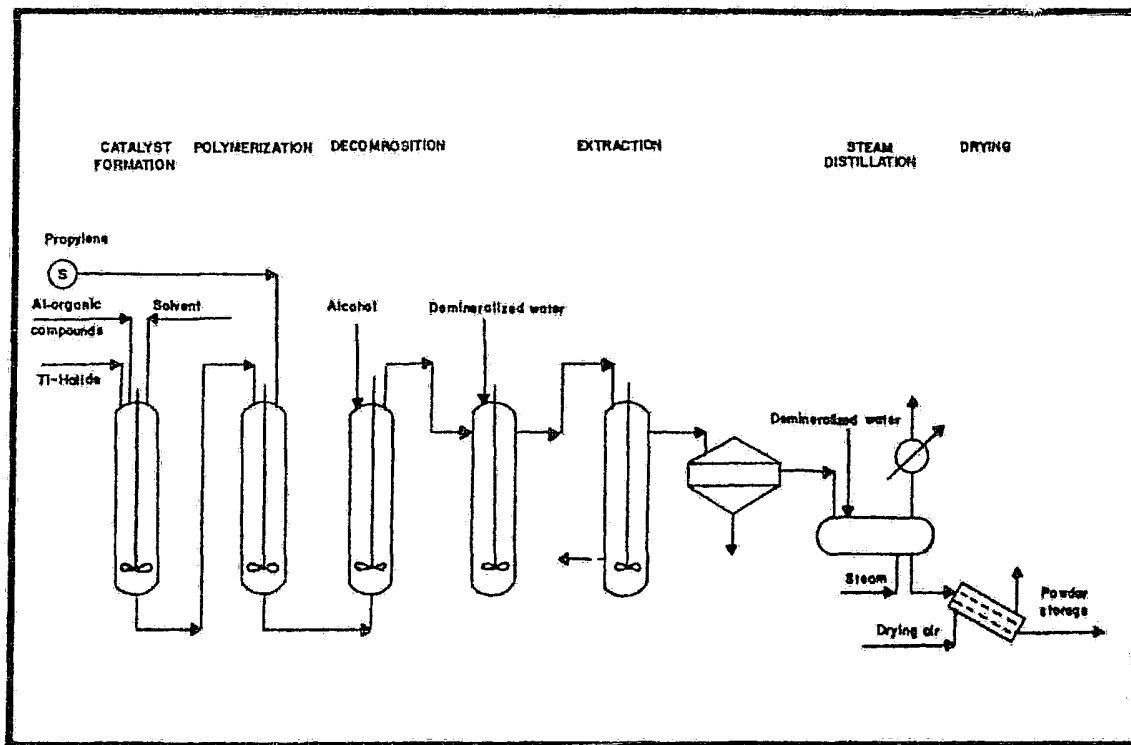
**Tecnología:** HOECHST AG

**Aplicación:** Un proceso para la manufactura de Polietileno (AD) en polvo ó pastilla a baja presión a partir de Etileno.

**Descripción:** Etileno en adición, con opcionalmente, pequeñas cantidades de comonomeros, es continuamente alimentado con catalizador y dilución de hidrocarburo dentro de grandes reactores de polimerización. La reacción toma lugar en un tanque agitado y el polímero es obtenido como polvo. La polimerización normalmente se efectúa a presiones por debajo 145 psig y temperaturas entre 80 y 90°C. El catalizador usado en la reacción tiene una actividad muy alta. Por lo tanto, en grandes escalas el catalizador es adicionado en pequeñas cantidades de tal suerte que no es necesaria su eliminación. Debido a la casi conversión completa de Etileno, este proceso no requiere de ninguna recirculación del Etileno ó sistemas de recuperación de monómero.

La mayor parte del hidrocarburo diluyente es eliminado del polímero. El secado es llevado a cabo en un secador de Nitrógeno a circuito cerrado semejante a un secador de lecho fluidizado.

El polvo del polímero con densidades normalmente entre 400-440 kg/m<sup>3</sup> es transportado neumáticamente y almacenado en sacos donde un tratamiento adicional de homogenización puede llevarse a cabo. Los polvos del polímero pueden ser utilizados para un futuro procesamiento ó bien granularlo a color natural ó modificarlo a grados específicos de acuerdo a la variedad de fórmulas disponibles.



# POLIETILENO (AD)- HOECHST AG

FIG. 1, 4, 74

Sistemas Auxiliares

Por 1,000 Kg. de Polímero en polvo.

Vapor (kg)	400
Agua de Enfriamiento m <sup>3</sup>	120
Electricidad Kwh	60
Nitrógeno Mm <sup>3</sup>	50
Disolvente (hidrocarburo) Kg	15
Hidrógeno, Kg	1
Catalizador (base Julio 1977) D.M.	5-10

POLIETILENO ( AD )

Tecnología: NAPHTHACHIMIE

**Aplicación:** Un proceso para la fabricación de Polietileno de media y alta densidad a partir de Etileno en fase gaseosa con un catalizador tipo Ziegler de alta eficiencia.

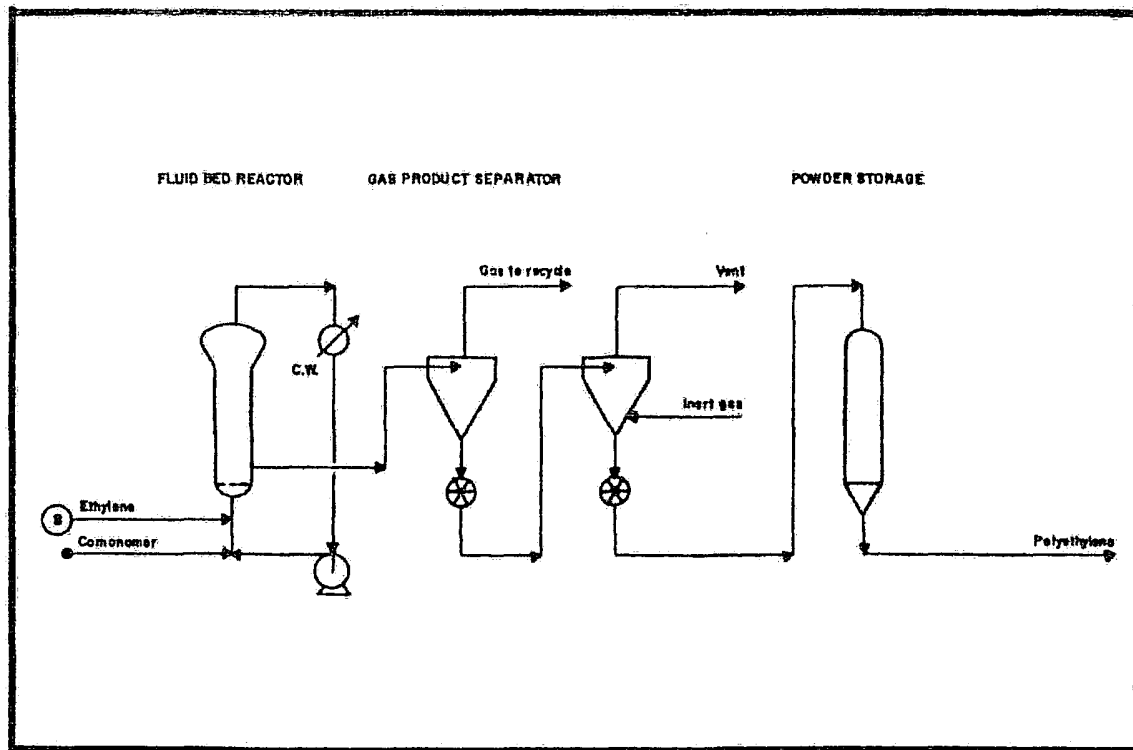
**Descripción:** El Etileno es polimerizado por reacción con partículas de catalizador en un reactor de lecho fluidizado de 60 a 100°C sometido a presiones entre 217 y 435 psig. El calor de reacción es eliminado por circulación del gas a través de un cambiador de calor y comprimiéndolo para recircularlo al reactor. El polímero es desarrollado sobre las partículas de catalizador inyectadas en el lecho y es descargado en un separador de gas donde el monómero residual (menos de 3% en peso) es eliminado y recirculado. Para grados comerciales de Polietileno, se introduce Hidrógeno en el gas de circulación para control del peso molecular.

Soportes de Titanio y Magnesio conteniendo el catalizador son usados en éste proceso. Rendimiento muy altos son logrados y no es necesaria la eliminación del catalizador. - El polímero en polvo puede ser alimentado directamente a las máquinas de procesamiento.

Un amplio rango de polímero es logrado debido a la versatilidad del catalizador tipo Ziegler en sus formulaciones usadas para obtener distribuciones diversas de pesos moleculares. Densidades altas ó medias son obtenidas a través de homo ó copolimerización, y los índices altos ó bajos de fusión a través del control del peso molecular (por ajuste del contenido de Hidrógeno durante la reacción).

Productos: Los Polietilenos que tienen densidades de 0.935 a 0.965 son obtenidos con distribuciones amplias del peso molecular ó con distribuciones muy cercanas.





154

# POLIETILENO (AD)-NAPTHACHIMIE

FIG. No. 4.75

Sistemas Auxiliares

Por Ton. métrica de Polietileno

Electricidad, Kwh	275
Vapor, tons.	0.3
Agua de enfriamiento, m <sup>3</sup> (Make up)	3.7
Comonomero, Kg	20-0
Catalizador, Francos Franceses	40-50
Gas Inerte (N <sub>2</sub> ), Nm <sup>3</sup>	50

POLIETILENO (A.D.)

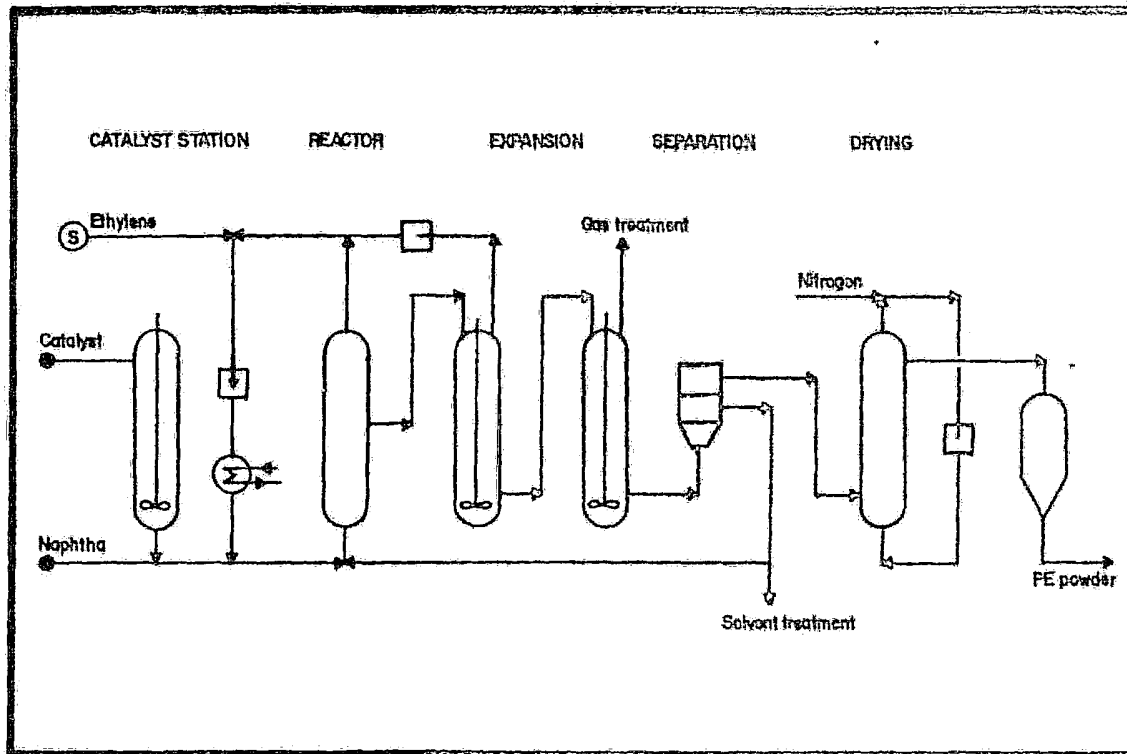
**Tecnología:** CHEMISCHE WERKE HULS AG.

**Aplicación:** Proceso para la producción de Polietileno de alta densidad y de bajo Peso Molecular a partir de Etileno utilizando un catalizador organometálico del tipo Ziegler.

**Descripción:** Los componentes del catalizador con una elevada actividad mezclados en la estación de catalizador, — son presurizados en el Reactor por una fracción de Nafta de — muy alta pureza (Rango de ebullición de 60 a 80°C). Aquí el — Etileno alimentado en presencia de pequeñas cantidades de Pro — pileno o Butileno, si es requerido, es polimerizado en suspen — sión para obtener Polietileno. La Temperatura de Polimeriza — ción es de 70 a 90°C, y la presión del reactor entre 25 y 40 — BAR. La suspensión esta a la presión del tanque agitado y el — Etileno liberado es recirculado al reactor. La suspensión es — centrifugada para separar la Nafta y el polvo es secado en u — na corriente de Nitrógeno.

El polvo obtenido es almacenado en sacos o enviado — a una etapa de granulación.

Solamente, cantidades muy pequeñas del catalizador de alta actividad son utilizadas, por lo que no se requiere de su eliminación. Parte del solvente centrifugado puede ser recirculado directamente al reactor, los residuos son enviados a un peso de tratamiento con solvente. Aquí las resinas de Po — lietileno de bajo peso molecular son recuperadas del solvente.



**POLIETILENO(AD) - CHEMISCHE WERKE HULS AG.**

FIG. No. 4.76

Sistemas Auxiliares

Por 1 Ton. de Polietileno en polvo.

Energía Eléctrica, Kwh	440
Agua de Enfriamiento, m. <sup>3</sup>	140
Vapor, Tons	0.9
Cratallizador, DM	10-13
Nitrógeno, Nm <sup>3</sup>	.60
Gift, Kg	.25

POLIETILENO (AD)

Tecnología: MONTEDISON S.p.A

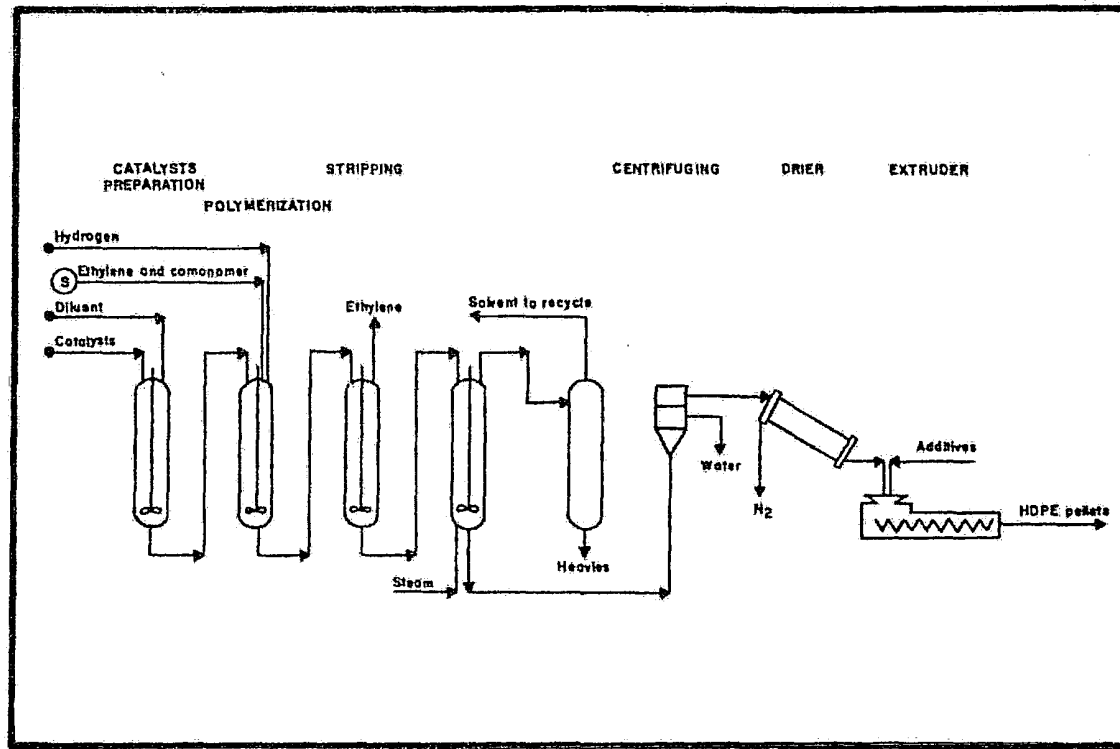
Aplicación: Un proceso continuo para la manufactura de Polietileno de alta densidad utilizando un catalizador de alta eficiencia desarrollado por Montedison.

Descripción: Etileno, comonomero -si es requerido - el sistema de catalizador, Hidrógeno, y un Hidrocarburo Alifático como diluyente son alimentados continuamente a los Reactores agitados de baja presión (2-12 Kg/cm<sup>2</sup>).

El Hidrógeno tiene como función regular el Peso Molecular.

El Polímero obtenido de los reactores es Flasheado y el vapor introducido elimina por completo el diluyente el cual es recuperado y recirculado.

La mezcla del Polímero con contenido de Agua es centrifugada, secada y después de la adición de estabilizadores, pelletizada por extrusión.



403

**POLIETILENO(AD) - MONTEDISON S.p.A.**

FIG. No. 4.77

Sistemas Auxiliares

Por Tona de Producto:

Vapor, Kg	1,500
Energía Eléctrica, Kwh	500
Agua de Enfriamiento, m <sup>3</sup>	250
Agua Demineralizada, Kg	2,000
Diluyente (Hexano), Kg	10
Nitrógeno, Kg	1.5
Catalizador, 10-catalizador, y Químicos, \$U.S.	18



POLIETILENO

Tecnología: PHILLIPS PETROLEUM CO.

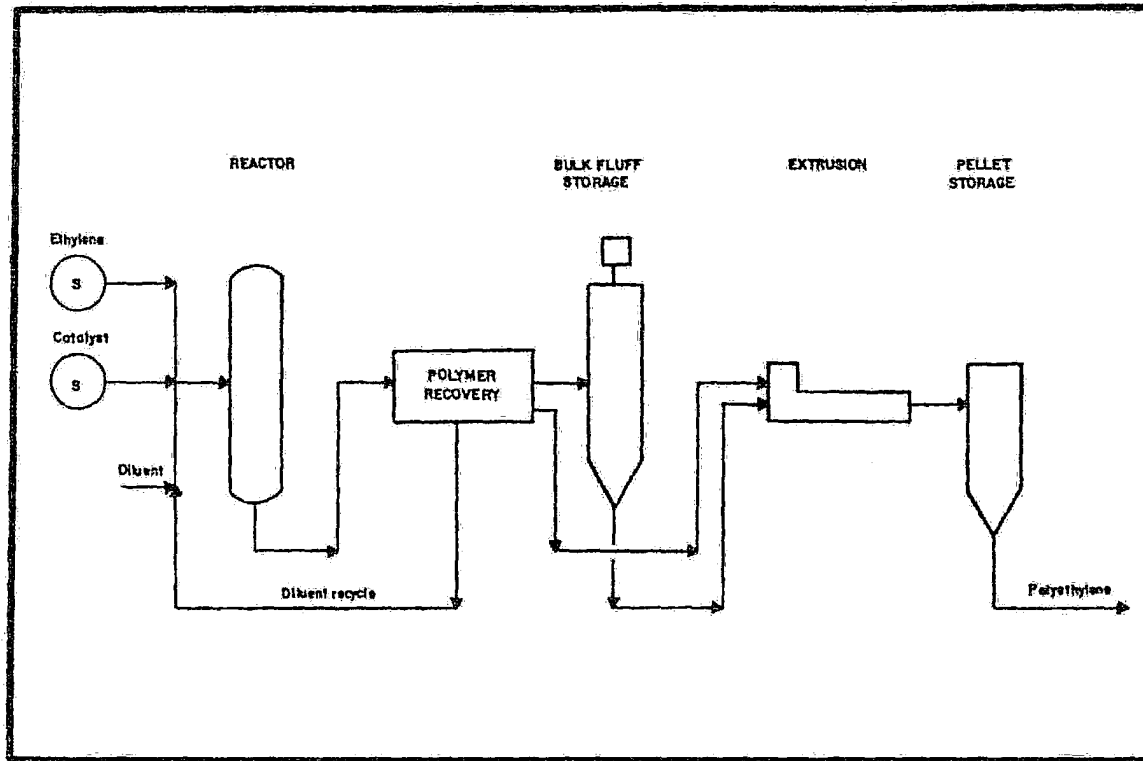
Aplicación: Un proceso de relativamente baja presión para la producción continua de Polietileno a partir de Etileno con 99% de pureza.

Descripción: Un catalizador sólido es introducido -- dentro de un reactor conteniendo el Etileno de alta pureza y el disolvente. El producto es formado en el reactor y separado del disolvente. No hay necesidad de eliminación del catalizador debido a la alta productividad del mismo. El polímero en la forma de un polvo es alimentado al equipo para extrusión con los aditivos seleccionados para venderse en forma de pastilla.

Las temperaturas y presiones en el sistema son moderadas y el disolvente es recuperado y recirculado al reactor. La conversión del Etileno es por encima de 97%.

El proceso, por virtud de su simplicidad y efectividad, es de fácil operación y con un alto factor de servicio.

El producto cubre un rango completo de los requerimientos de densidad desde 0.925 a 0.960 gr/cm<sup>3</sup> y llena todas las aplicaciones comerciales.



143

**POLIETILENO - PHILLIPS PETROLEUM CO.**

FIG. No. 4.78

Sistemas Auxiliares

Por Ton. de Polietileno granular

Vapor de Alta (400 psig.)	250 lbs.
Vapor de baja (50 psig.)	1,000 lbs
Agua de Enfrimiento	60,000 gals.
Agua de "make up"	800 gals
Combustible para el calentador	0.5 MMBTU
Potencia	1,500 Kwh
Dependencia del tipo de Producto:	
Iniciador	Arriba de 4 lbs
Antioxidante	Arriba de 3 lbs
Hidrocarburo Solvente	10 gals

POLIETILENO ( BD )

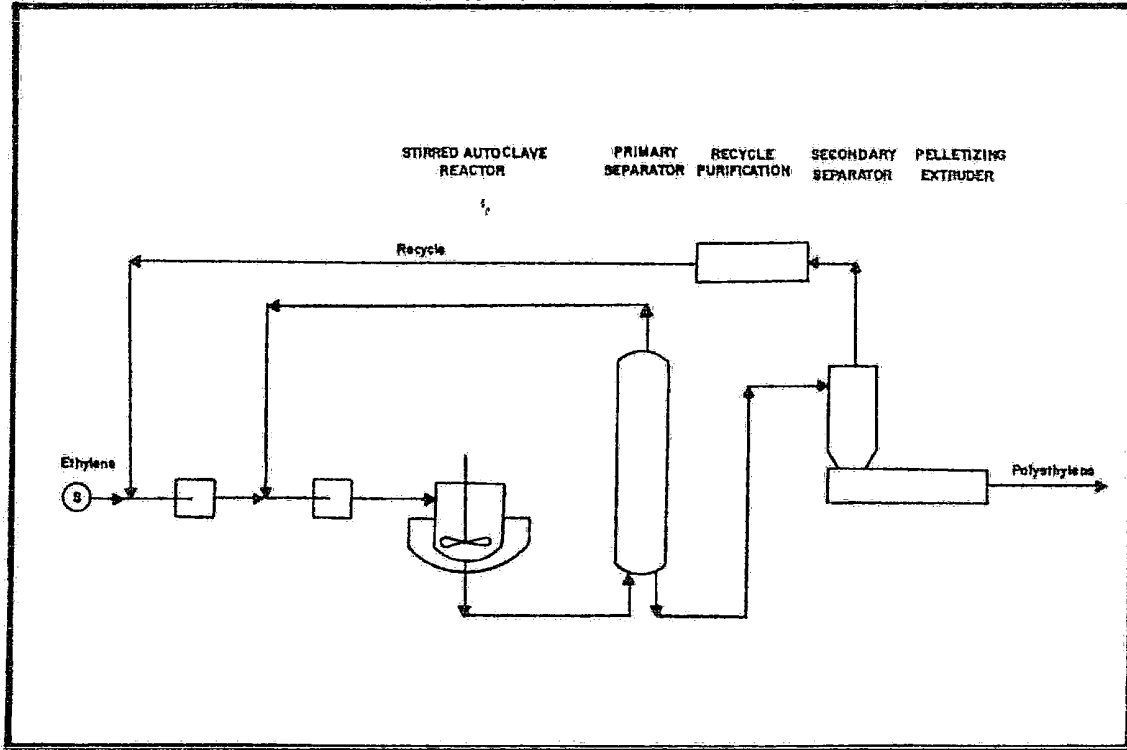
**Tecnología:** GULF OIL CHEMICALS CO.

**Aplicación:** Un proceso para la polimerización a alta presión de Etileno utilizando peróxidos orgánicos como iniciadores de la reacción.

**Descripción:** El Etileno, alimentado mezclado con el de recirculación purificado es comprimido a aproximadamente 3000 psi. Es entonces mezclado con un agente de transferencia y recirculado a una presión intermedia para comprimirse en un segundo compresor a aproximadamente 15000 a 25000 psi. Posteriormente pasa al reactor autoclave agitado donde se adiciona el iniciador. El producto sale del reactor a través de una válvula de control de presión y entra al separador primario. Aquí se separa el gas y el polímero para moldeo. La fase gaseosa, la cual es en su mayor parte Etileno que no reaccionó, es enfriada, y pasa a través de filtros para eliminar residuos y es recirculada al compresor secundario.

El polímero es enviado al separador secundario en donde la presión es reducida cerca a la atmosférica. El gas del separador es purificado y regresado al compresor secundario. El polímero es alimentado al "extruder", y los granos son enfriados y secados.

**Rendimientos:** La conversión por paso es de 10-20% , dependiendo del tipo de producto.



**POLIETILENO(BD)**—GULF OIL CHEMICALS CO.

FIG. No. 4, '79

POLIETILENO ( B.D. )

Tecnología: SALZGITTER IND. GMBH

Aplicación: Un proceso de polimerización a alta presión de Etileno iniciada por Oxígeno y/o peróxidos.

Productos: Polietileno granulado, densidad en el rango de 0.916-0.930 gr/cm<sup>3</sup>.

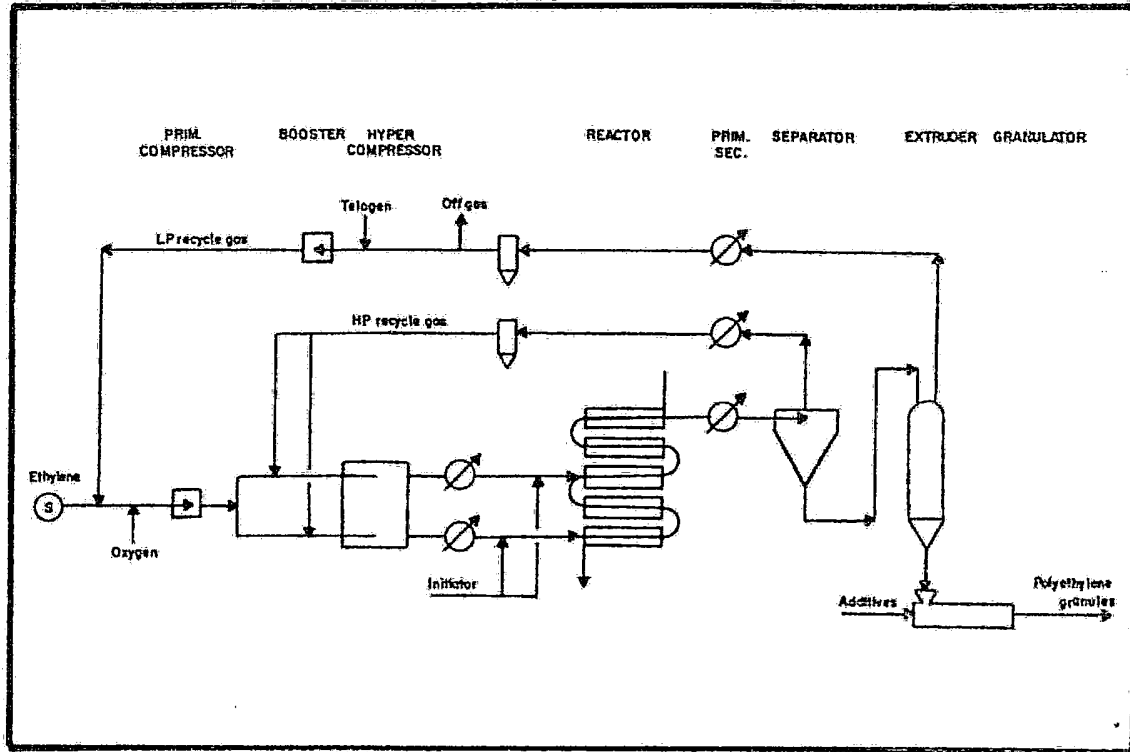
Descripción: El Etileno alimentado, se mezcla con -- gas de recirculación a baja presión, iniciador y modificador y es comprimido a aproximadamente 3980 psig y adicionado -- al gas de recirculación de alta presión. Esta mezcla es llevada a la presión actual de la reacción (aprox. 36260 psig) por un hipercompresor y alimentada a un reactor tubular en-- chaquetado, en el cual ocurre el precalentamiento, reacción-- y enfriamiento del gas.

La reacción de polimerización exotérmica es controla-- da a la máxima temperatura y presión de polimerización.

Después de pasar por la válvula del reactor menciona-- do el polímero es separado del gas no convertido en la reac-- ción en el separador primario. Posteriormente el Polietileno fundido es separado del gas residual en un separador secunda-- rio. En camino de regreso a través del sistema de recircula-- ción, el Etileno no convertido es enfriado y separado de a-- ceite y residuos. Una pequeña cantidad de gas de recircula-- ción de baja presión es purgado del proceso a ciertas sali-- das de inertes.

El Polietileno del separador secundario es granulado-- en un "extruder" en el cual es posible homogeneizar la fusión e incorporar los aditivos.

**Rendimientos:** Para éste proceso, se logran conversiones de más del 25% por reactor.



**POLIETILENO (BD)**-SALZGITTER INDUSTRIEBAL GMBH  
 Fig. 4.80



Sistemas Auxiliares

Para 1,000 Kg. de Polietileno Granular.

Energía Eléctrica, mwh	1.0
Vapor, cal	0.6
Agua de enfriamiento m <sup>3</sup>	240

POLIETILENO ( BD )

Tecnología: ANIC

Aplicación: Un proceso para la producción del Polietileno de baja densidad por polimerización a alta presión en un reactor tubular.

Descripción: El Etileno alimentado es comprimido a  $200-300 \text{ kg/cm}^2$  por un compresor multiservicio junto con Etileno de recirculación de baja presión, conteniendo el agente de transferencia. Después de mezclarse con Oxígeno y con el Etileno proveniente de la recirculación de presión intermedia, el gas es comprimido a la presión final de operación de  $2000-2600 \text{ kg/cm}^2$  por un hipercompresor. El gas comprimido a alta presión es alimentado a un reactor tubular enchaquetado junto con peróxido cuando esta clase de iniciador es usado.

El calor de reacción es recuperado como vapor de baja presión y entregado en límites de batería.

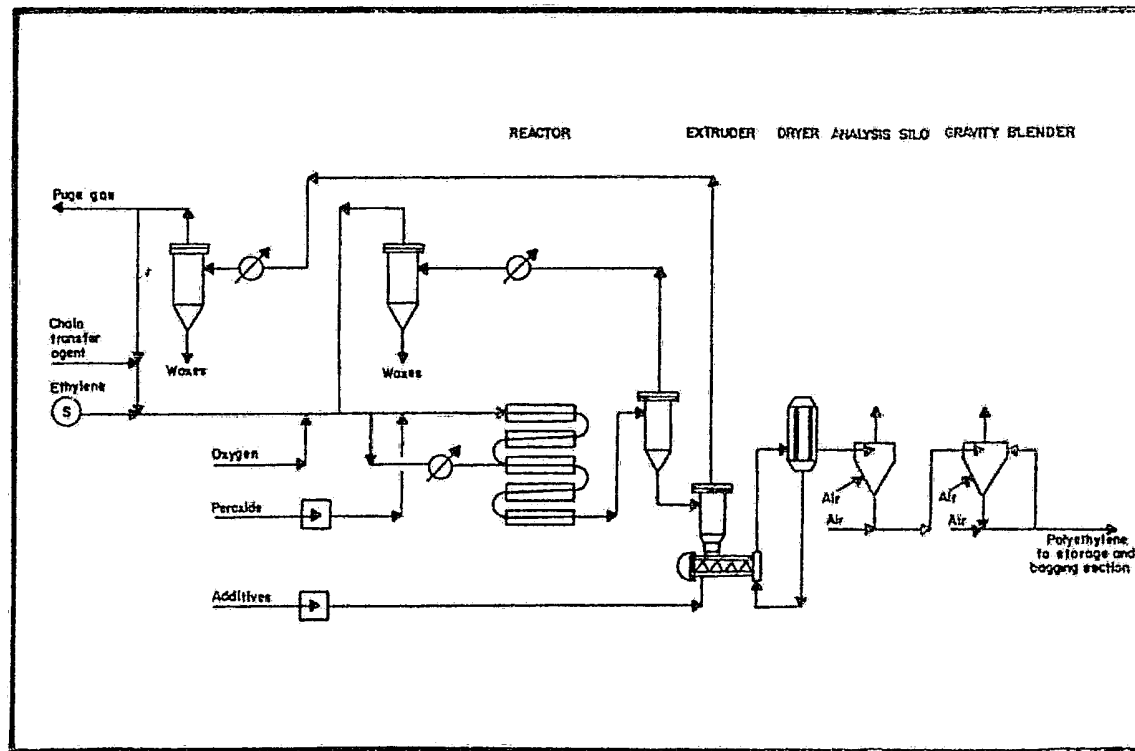
La mezcla polímero-Etileno es entonces expandida a través de una válvula especial diseñada para separar el polímero del Etileno que no reaccionó. Posteriormente es enfriado, purificado de los polímeros de bajo peso molecular (waxes) y recirculado a la succión del hipercompresor. El Polietileno es después expandido a una baja presión para obtener el Etileno separado disuelto.

El gas obtenido es enfriado, purificado de los "waxes" parcialmente purgado para prevenir la formación de contaminantes y recirculado a la succión del compresor de multiservicios.

El polímero degasificado es granulado en un extruder-

convencional donde el antioxidante y los aditivos son suministrados mediante bombas. Los granos del polímero son secados y colectados para su análisis. Después de ser analizados, el polímero es mezclado en un mezclador gravimétrico y transportado neumáticamente a la sección de almacenamiento.

Productos: Un amplio rango de grados con índices de fusión en el rango de 0.15 a 0.20 y densidades de 0.918-0.927 es producido con éste proceso. Grado película de alta calidad es logrado con procesamiento de cualquier polímero. Grados modificados con Acetato de Vinilo pueden también ser producidos.



4/3

# POLIETILENO (BD)-ANIC

FIG. No. 4.81

Sistemas Auxiliares

Por Ton. métrica de Polietileno

Energía Eléctrica, Kwh	800-950
Vapor (25 Kg/cm <sup>2</sup> ), tons.	0.15
Agua de Enfriamiento ( $\Delta T=10^{\circ}$ ), m <sup>3</sup>	130
Agua de Proceso, tons	0.65

Dependiendo del grado de polímero producido:

Catalizado y Químicos, \$U.S.	3-13
Recuperación de Vapor (4 Kg/cm <sup>2</sup> ), tons.	0.8

1  
474

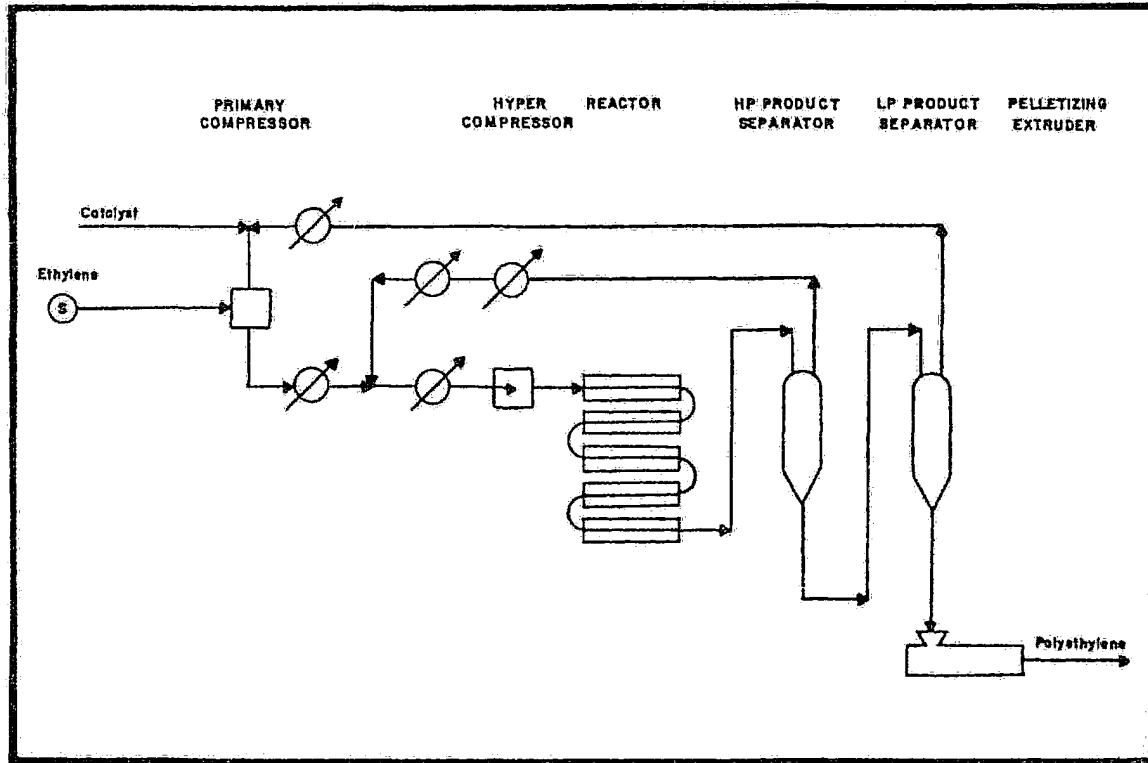
POLIETILENO ( BD )

Tecnología: ARCO TECHNOLOGY, INC

Aplicación: Un proceso para la producción de Polietileno de baja densidad y copolímeros utilizando iniciadores de radical libre a presión elevada (1800-3000 atm) en un reactor tubular.

Descripción: El Etileno fresco alimentado, con una pureza en exceso de 99.8%, es mezclado con Etileno de recirculación purificado a baja presión. El iniciador y los agentes de transferencia son adicionados a la mezcla, la cual es comprimida a 300 atm. Esta alimentación es entonces mezclada con la recirculación de alta presión y comprimida a la presión de polimerización en un hipercompresor y alimentada continuamente al reactor tubular, donde una parte del Etileno es polimerizado. La conversión es del rango de 23-26%, dependiendo del tipo de producto. A la salida del reactor, la mezcla Etileno-Polietileno es expandida y entra a un separador primario de alta presión y, posteriormente al separador secundario de baja presión. El Etileno de los dos separadores es enfriado y separado de los polímeros de bajo peso molecular individualmente para su recirculación al compresor.

El polímero que sale del separador secundario es alimentado al extruder donde es granulado, enfriado y enviado a almacenaje.



**POLIETILENO(BD)-ARCO/POLYMERS INC.**

FIG. No. 4.82

643

Sistemas Auxiliares

Por Ton métrica de Polietileno Granulado  
(Dependiendo del Tipo de Producto)

Vapor, tons.	.600-1.00 (35 atm. )
Agua de Enfriamiento, m <sup>3</sup>	150-180
Electricidad, Kwh	1,155-1,397



POLIETILENO ( BD )

Tecnología: IMHAUSEN INTERNATIONAL CO.

Aplicación: Un proceso para la producción de Polietileno de baja densidad y copolímeros a alta presión en un reactor tubular.

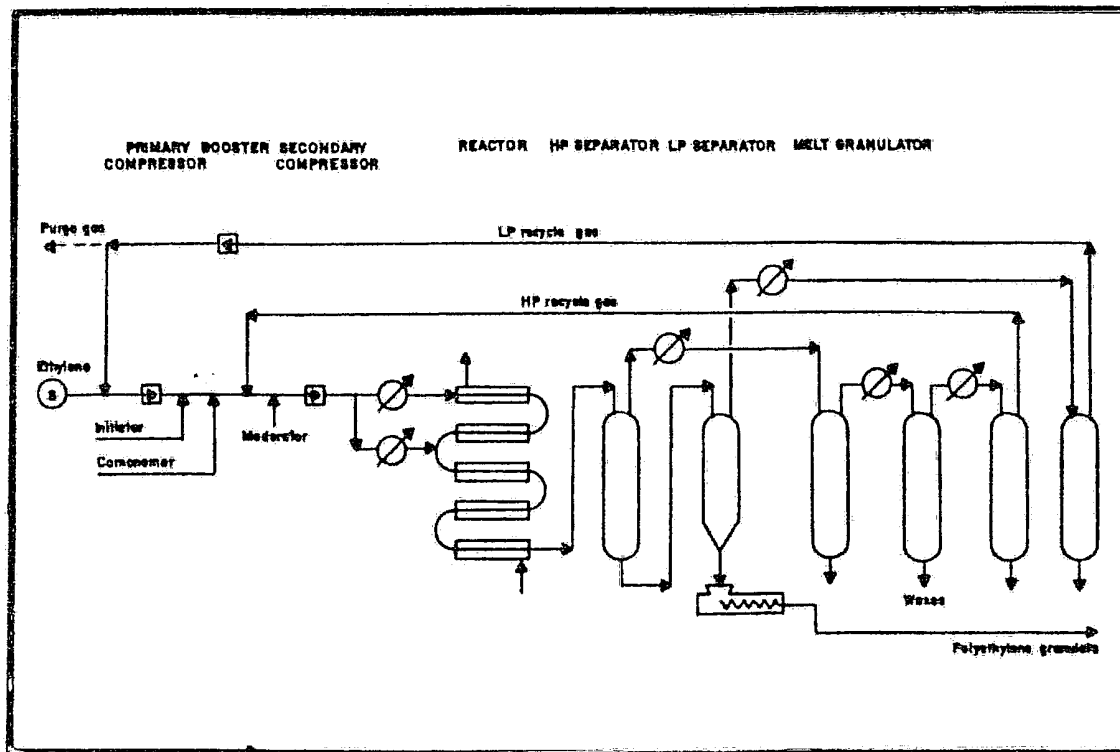
Descripción: El Etileno alimentado es mezclado con -- gas de recirculación de baja presión, precomprimido y mezclado con iniciador, gas de recirculación de alta presión, moderadores, comonómeros y comprimido a la presión final. Este -- gas de reacción es continuamente alimentado a un reactor tubular enchaquetado.

La mezcla de la reacción pasa a través de una válvula especial a una unidad de separación de dos etapas, consistiendo de un separador de baja y otro de alta presión, donde el -- gas de la reacción no convertido es separado del polímero fundido y recirculado. De acuerdo a la cantidad de inertes presentes en la alimentación, una pequeña corriente de gas de purga puede ser tomada de la recirculación y regresada a la unidad de purificación de Etileno.

El Polietileno fundido del separador de baja presión es homogeneizado, granulado, secado y alimentado a la unidad de almacenamiento.

Producto: Polietileno granulado; densidad aproximada- 0.915-0.930 gr/cm<sup>3</sup>; índice de fusión aproximadamente 0.1-30 g/10 mín. Copolímeros, especialmente co. Acetato de Vinilo arriba de 30% de concentración.

La conversión de Etileno es superior a 36% por paso.



1179

**POLIETILENO (BD) -IMHAUSEN INTERNATIONAL CO.**

FIG. No. 4.83

Sistemas Auxiliares

Por 1,000 Kg. de Polietileno Granular

Energía Eléctrica Kwh*	785-1000
Agua de enfriamiento m <sup>3</sup> * ( $\Delta T = 10^{\circ}C$ )	100-130
Vapor (28 BAR) ton.* (Consumo)	0.12-0.2
Vapor (3 BAR) ton.* (Generación)	0.35-0.5
Vapor (10 BAR) ton.* (Generación)	0.2-0.35

\* De acuerdo a los tipos producidos

POLIETILENO ( BD )

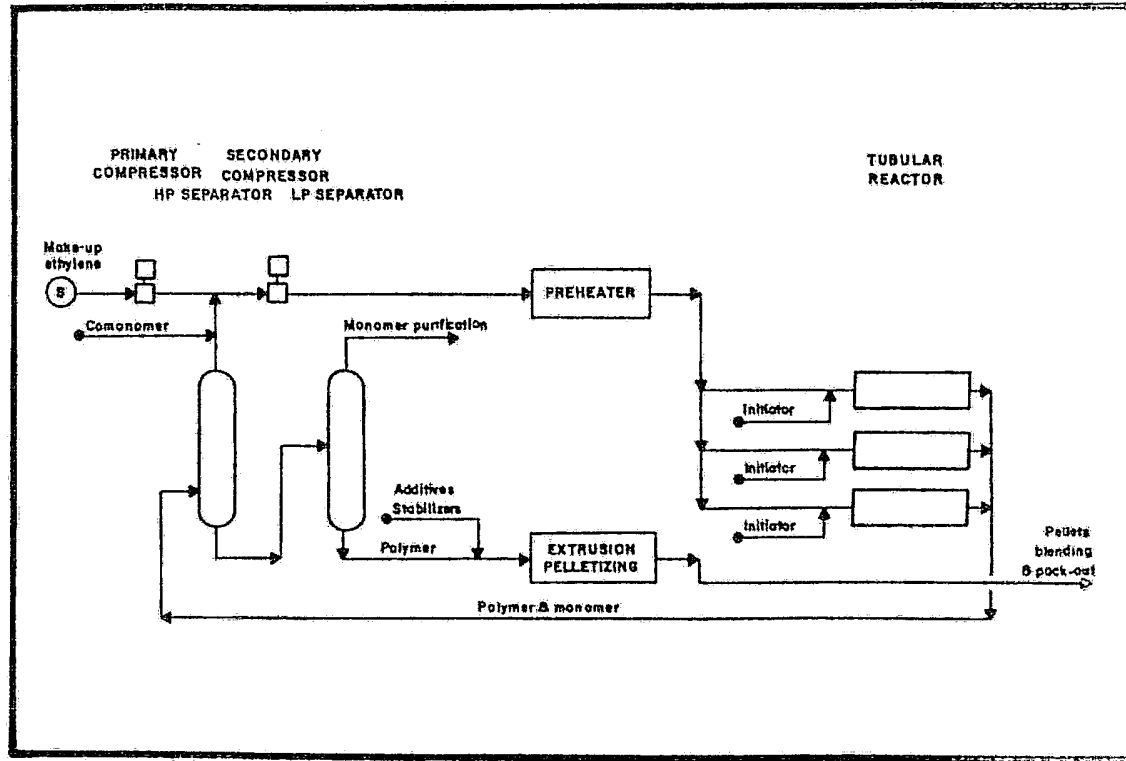
Tecnología: EL PASO POLYOLEFINS CO.

Aplicación: Un proceso para la producción continua de Polietileno de 0.915-0.930 de densidad por polimerización del monómero de Etileno en un reactor tubular en la presencia de iniciadores de radical libre a temperatura y presión elevadas. La resina es particularmente apropiada para la producción de películas.

Descripción: El Etileno de "make up" es introducido a un compresor primario y presurizado a 4000 psi. Los comonómeros, tales como Propileno, 1-Buteno y Acetato de Vinilo, pueden también ser introducidos junto con el Etileno. La alimentación es entonces pasada a través de un compresor secundario, donde se alcanzan presiones tan altas como son 40000 psi, requiriéndose de un precalentador, el cual calienta la alimentación a la temperatura de pre-polimerización y finalmente la alimentación es enviada al reactor tubular. El reactor puede medir de 200-300 ft. de largo y 1/2 a 2 in. de diámetro interno, equipado con una chaqueta para controlar la temperatura de polimerización. Los iniciadores, arrancan la reacción de polimerización, y son introducidos inmediatamente a la entrada del Etileno. Estos son generalmente una mezcla de peróxidos disueltos en un solvente tal como el Hexano. La temperatura de alimentación del Etileno, la cual a la entrada del reactor tubular es generalmente por debajo de 400°F, puede alcanzar temperaturas tan altas como 650°F a partir del punto de inyección del iniciador. Se puede utilizar más de un punto de iniciador. El número empleado depende de la longitud del tubo, de su eficiencia de transferencia del calor, de la veloci-

dad de conversión deseada y de las propiedades del polímero-producido. En general, 15-25% del monómero en el tubo es convertido a polímero.

La presión a la salida del reactor es reducida para separar el polímero del monómero sin reaccionar, el cual es recirculado. El polímero fundido es combinado con aditivos y estabilizadores apropiados, extruido, pelletizado y empaçado.



CBH

**POLIETILENO (BD)-EL PASO POLYOLEFINS CO.**

FIG. No. 4.84

Sistemas Auxiliares

Para una Planta de 70,000 ton. met./año

Vapor	0,6 Kg/Kg. de Polímero
Electricidad	960 Kwh/ton Polímero
Agua de Enfriamiento	351 m <sup>3</sup> / ton Polímero

POLIETILENO ( BD )

Tecnología: ATO CHIMIE

**Aplicación:** Un proceso para la producción de Polietileno de baja densidad cubriendo todos los grados de aplicación - de éste producto, por polimerización a alta presión de Etileno en un reactor tubular utilizando Oxígeno gaseoso como iniciador.

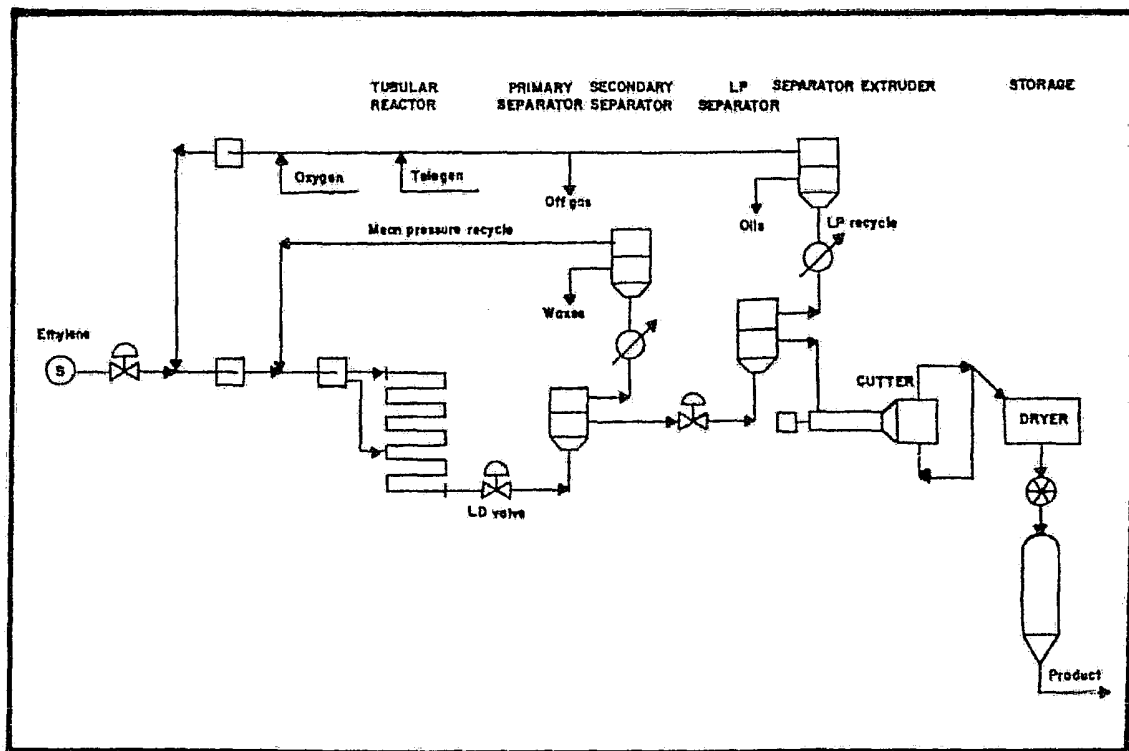
**Descripción:** El Etileno fresco, mezclado con Etileno - de la recirculación de baja presión en donde el iniciador y el agente de transferencia son adicionados, es inicialmente comprimido a aproximadamente 300 bars ( 4351 psig ) en un compresor multietapas. La alimentación combinada con la recirculación de media presión es posteriormente comprimida en un compresor secundario arriba de la presión de reacción ( por ejemplo 26,107 psig), antes de entrar al reactor tubular enchaquetado que consiste principalmente de tres zonas: precalentamiento, reacción y enfriamiento. La mezcla de descarga polímero-Etileno es expandida a través de una válvula especial de control para enviarse a separación en dos etapas.

Después de salir del separador primario el vapor de media presión (principalmente Etileno sin reaccionar a 4351 psig) es enfriado y separado de los polímeros de bajo peso molecular antes de iniciar la recirculación al compresor secundario.

Una segunda separación llamada de baja presión asegura recirculación al compresor de alta potencia de los residuos - del Etileno no convertido y la alimentación al extruder con polímero degasificado.



**Rendimientos:** Las relaciones de conversión de más del 22% son logradas para un amplio rango de grados.



**POLIETILENO(BD)-ATO CHIMIE**

FIG. No. 4,25

Sinteras Auxiliares

Requerimientos Por Ton. de Polietileno Granulado

Vapor, tons.	0.2
Agua de Enfriamiento, m <sup>3</sup>	150
Electricidad, Kwh	1,050

## POLIETILENO (BD, AD)

**Tecnología:** UNION CARBIDE CORP. (PROCESO UNIPOL)

**Aplicación:** Un proceso de baja presión en fase gaseosa para la producción de Polietileno de baja densidad y Polietileno de alta densidad.

**Descripción:** Un amplio rango de Polietileno es producido en un lecho fluidizado de fase gaseosa utilizando el catalizador apropiado. El producto, es seco, de forma granular, teniendo partículas con diámetros promedio 0.5-1 mm. y libre de finos. El índice de fusión y de distribución de peso molecular son controlados por la selección del tipo de catalizador apropiado y ajuste de las condiciones de operación.

La Densidad del Polímero es controlada por control — del contenido del comonomero en el producto. La elevada productividad del catalizador descarta la necesidad de eliminación del catalizador.

La simplicidad y naturaleza de éste proceso resulta — en bajos niveles de contaminación ambiental, minimiza el riesgo por fuego y explosión y hace del proceso de fácil operación y mantenimiento.

Etileno gaseoso, comonomero y catalizador son alimentados al reactor conteniendo un lecho fluidizado de partículas de polímero en formación operando cerca de  $20\text{Kg/cm}^2$  y a aproximadamente  $100^{\circ}\text{C}$ . Un compresor centrífugo convencional de una Sola Etapa circula el gas de la reacción: el cual fluye en el lecho de la reacción, proporcionando la materia prima para la reacción de polimerización y eliminando el calor de reacción del lecho. El gas de circulación es enfriado en un cam —

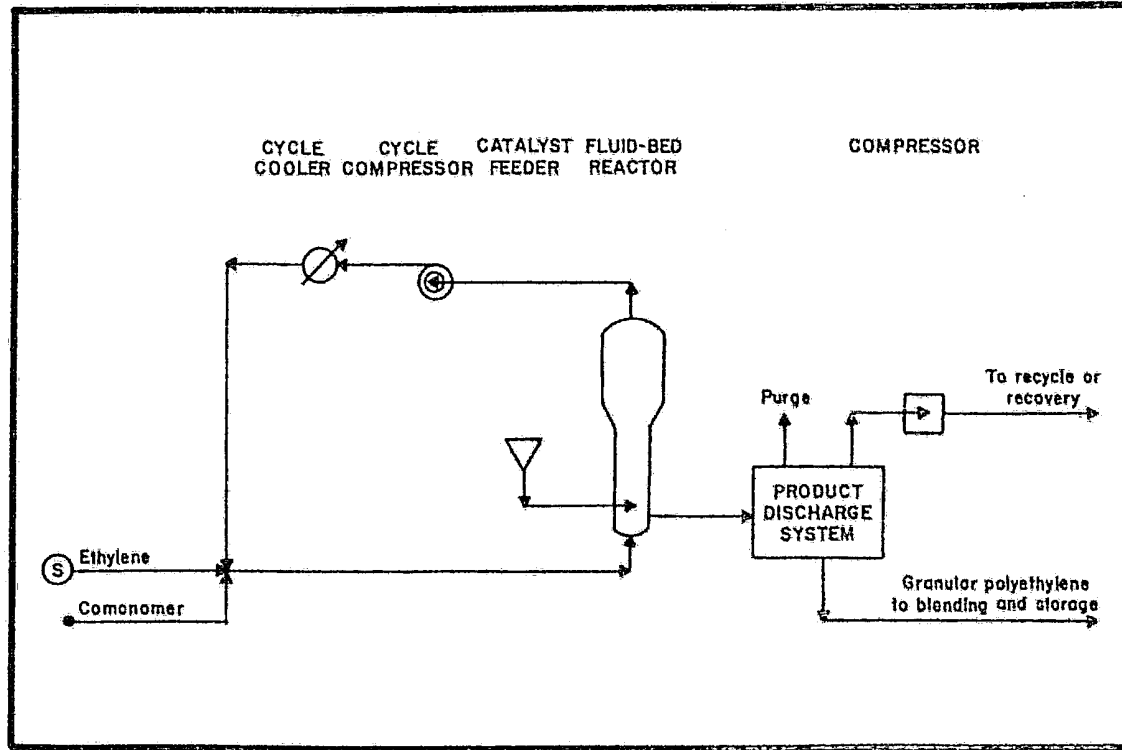
biador de calor convencional.

El producto granular fluye intermitentemente a los tanques de descarga de producto donde el gas sin reaccionar es separado de los productos. El gas venteado es comprimido y regresado al reactor. Los residuos de hidrocarburos con el producto son eliminados por purga con Nitrógeno.

Productos: La densidad del Polímero es fácilmente controlada de 0.915 a 0.97 g/cm<sup>3</sup>.

Dependiendo del tipo de catalizador, la distribución del Peso Molecular es cercana o moderadamente amplia.

El índice de fusión puede ser variada de menos de 0.1 a más de .50.



**POLIETILENO-UNION CARBIDE CORP.**

FIG. 1.3. 4.86

POLIETILENO (B.D.)

Tecnología: GULF OIL CHEMICALS CO.

Aplicación: Un proceso para la Polimerización de Etileno a alta presión, utilizando peróxidos orgánicos como iniciadores de la Reacción.

Descripción: El Etileno alimentado es mezclado con la recirculación purificada de baja presión, comprimido a aproximadamente 3,000 psi. mezclado con un agente de Transferencia y con la recirculación de alta presión para ser comprimido en un compresor secundario a aproximadamente 25,000 a 30,000 psi. Posteriormente es enviado a un reactor autoclave agitado donde se adiciona el iniciador.

El producto sale del Reactor a través de una válvula controladora de presión, y entra al separador primario. Aquí se separa gas y Polímero. La fase gaseosa, la cual es principalmente Etileno sin reaccionar, es enfriada, pasada a través de filtros para eliminar Resinas y entonces recircularlo al compresor Secundario.

El polímero se envía a un separador secundario donde la presión es reducida cerca a la atmosférica. El gas de este separador es purificado y regresado al compresor primario. El Polímero es alimentado al Extruder y los "Pellets" son enfriados y secados.

Rendimientos: La conversión por paso es de 15-22%, dependiendo del Tipo de Producto.

Sistemas Auxiliares

Por Ton de Polietileno Granular.

Vapor de alta Presión (400 psig.)	250 lbs
Vapor de baja Presión (50 psig.)	1,000 lbs
Agua de Enfriamiento	60,000 gals.
Combustible para Aceite de Calentamiento	1,500 Kwh
Iniciador	Arriba de 4 lbs.*
Antioxidante	" " 3 lbs**
Solvente	10 gals.

\* Dependiendo del Tipo de Producto.



TETRACLORURO DE CARBONOEspecificaciones:

Punto de fusión, °C	-23
Punto de ebullición, °C	76.75
Sp <sub>gr</sub> , 25°C/25°C	1.588

TETRACLORURO DE CARBONO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de :								
clorofluorometanos (1)	13,410	14,620	15,650	16,740	17,910	19,160	20,510	21,950
otros productos y solventes	710	770	820	880	940	1,010	1,080	1,150
<b>CONSUMO TOTAL (2)</b>	<b>14,120</b>	<b>15,390</b>	<b>16,470</b>	<b>17,620</b>	<b>18,850</b>	<b>20,170</b>	<b>21,590</b>	<b>23,100</b>
<b>OFERTA</b>								
Producción								
vía no petroquímica	9,100	9,100	9,100	9,100	9,100	9,100	9,100	9,100
vía petroquímica								
Petróleos Mexicanos (16,000 T/A)	12,800	14,400	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000
Pajaritos, Ver.								
Galulena y Derivados, S.A.	720	810	900	900	900	900	900	900
Altamira, Tamps.								
Cloro de Tehuantepec, S.A.	525	1,200	1,350	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
Pajaritos, Ver.								
Subtotal producción vía petroquímica	14,045	16,410	18,250	18,400	18,400	18,400	18,400	18,400
Producción Total	23,145	25,510	27,350	27,500	27,500	27,500	27,500	27,500
Déficit	-	-	-	-	-	-	-	-
Excedente	9,025	10,120	10,880	9,880	8,650	7,330	5,910	4,400

495

- (1) Se refiere a triclorofluorometano y a diclorodifluorometano. Se considera que el consumo por este concepto representa el 95% del consumo total
- (2) Cifras obtenidas considerando un crecimiento promedio anual de 9.0% en el período 1980-1985 y de 7.0% en el período 1985-1990.

TETRACLORURO DE CARBONO

Materias Primas:

DERIVADOS CLORADOS PESADOS

Disponibilidad:

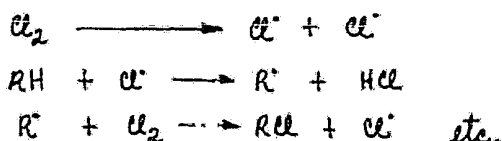
Ver cuadro No. 6.2

TETRACLORURO DE CARBONO

REACCION:

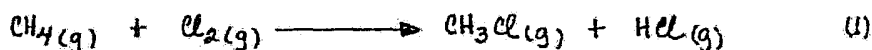
La clorinación es la única reacción de Halogenación que se lleva a cabo en considerable escala comercial. Si bien grandes cantidades de compuestos Alifáticos Fluorados se producen en cantidades comerciales, tales como el  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , estos se fabrican haciendo reaccionar los derivados clorados apropiados con HF. La clorinación se puede hacer ya sea en fase líquida o en fase vapor. La clorinación en fase líquida es más común cuando se desea adicionar Cloro en una doble ligadura; la clorinación en fase vapor es más usual cuando se desea sustituir Hidrógeno por Cloro. La clorinación es fuertemente exotérmica, y por lo regular se efectúa con un gran exceso del reactante orgánico para dar un mejor control de Temperatura, evitar la pirólisis de la sustancia orgánica y disminuir la formación de Policloruros. Puesto que muchos derivados orgánicos clorados son bastante volátiles, la clorinación a menudo se lleva a cabo bajo presión para simplificar la recuperación de los productos del exceso de materia orgánica que se usa.

Ahora se acepta generalmente que la clorinación ocurre a través de una reacción en cadena que involucra Radicales Libres. La reacción se inicia por átomos de Cloro, los cuales se producen térmicamente ya sea por procesos Fotoquímicos o Radioactivos.

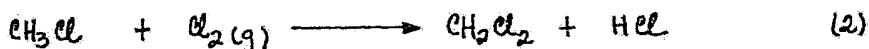


## Clorinación del Metano.

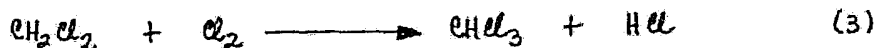
Si bien el Metano es la parafina más difícil de clorar, la reacción se puede efectuar sin mucha dificultad a Temperaturas de 750 a 800°F de acuerdo con las ecuaciones:



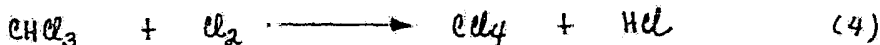
$$\Delta H_{298}^\circ = -23800 \quad \Delta F_{298}^\circ = -24700$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -23500 \quad \Delta F_{298}^\circ = -22800$$

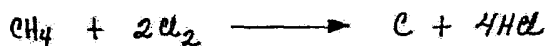


$$\Delta H_{298}^\circ = -25100 \quad \Delta F_{298}^\circ = -24800$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -23600 \quad \Delta F_{298}^\circ = -22100$$

con la reacción de pirólisis secundaria:



$$\Delta H_{298}^\circ = -70500 \quad \Delta F_{298}^\circ = -79100$$

Se ha reportado que todas las reacciones de clorinación son de Segundo Orden con la velocidad proporcional a las concentraciones tanto de Cloro como del Hidrocarburo. Las energías de activación para las Ecs. (1) a la (4) son: 28,100 17,200, 15,600 y 14,100.

Según se ilustra en la Fig. No.4.87, la composición de los productos depende de la relación del Hidrocarburo al Cloro en el alimento.

El Cloroformo y el Tetracloruro de Carbono se obtienen disminuyendo la relación Metano a Cloro, y con la recirculación de Cloruro de Metilo y Dicloruro de Metileno. Además, cantidades importantes de Tetracloruro de Carbono se —

pueden recircular como diluyentes para regular la Temperatura de Reacción.

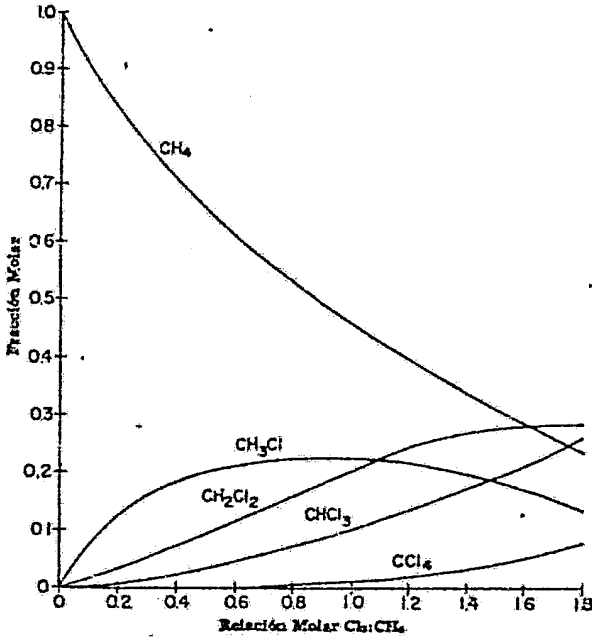


Fig. No.4.67 Composición de productos de la clorinación del Metano.

Proceso de Fabricación/Separación

Comercialmente, el Metano, el Cloro y la materia orgánica de recirculación se admiten en un clorinador que puede ser simplemente un Reactor Tubular; los Hidrocarburos clorinados se condensan enfriando los efluentes y los productos se separan por destilación. El HCl se recupera por absorción de Agua y el Metano que no ha reaccionado puede comprimirse y recircularse. El rendimiento es cercano al 95% basado en el Metano, y esencialmente cuatitativo basado en el Cloro.

## TETRACLORURO DE CARBONO

Tecnología: HOECHST AG.

**Aplicación:** Tratamiento de Hidrocarburos clorados con Cloro obteniendo Tetracloruro de Carbono y Acido clorhídrico.- Las alimentaciones típicas son los residuos de la producción de  $\text{CCl}_4$  (Basado en Metano), Cloruro de Vinilo, Percloro-Etileno, Oxido de Propileno, Bencenos y Toluenos clorados. En principio cualquier Hidrocarburo y su derivado clorado pueden ser utilizados.

**Descripción:** La alimentación de compuestos orgánicos y el Cloro reaccionan en un Reactor Tubular a aproximadamente 200 BAR y  $600^\circ\text{C}$ . En la zona de enfriamiento el producto es enriado con Tetracloruro de Carbono.

La separación de la mezcla conteniendo  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , Hexacloroetano y Hexaclorobencenos es realizada por destilación.

En la primera columna  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{COCl}_2$  y  $\text{CCl}_4$  son separados como productos de cabeza; los compuestos de alto punto de ebullición son recirculados de la base de la columna al Reactor.

En la siguiente columna Acido clorhídrico, Cloro y Fosgeno presenten en la parte superior son posteriormente separados en otra columna. El Cloro es recirculado al Reactor y el Acido clorhídrico puede ser utilizado para otras síntesis orgánicas, por ejemplo en una Unidad de Oxidación.

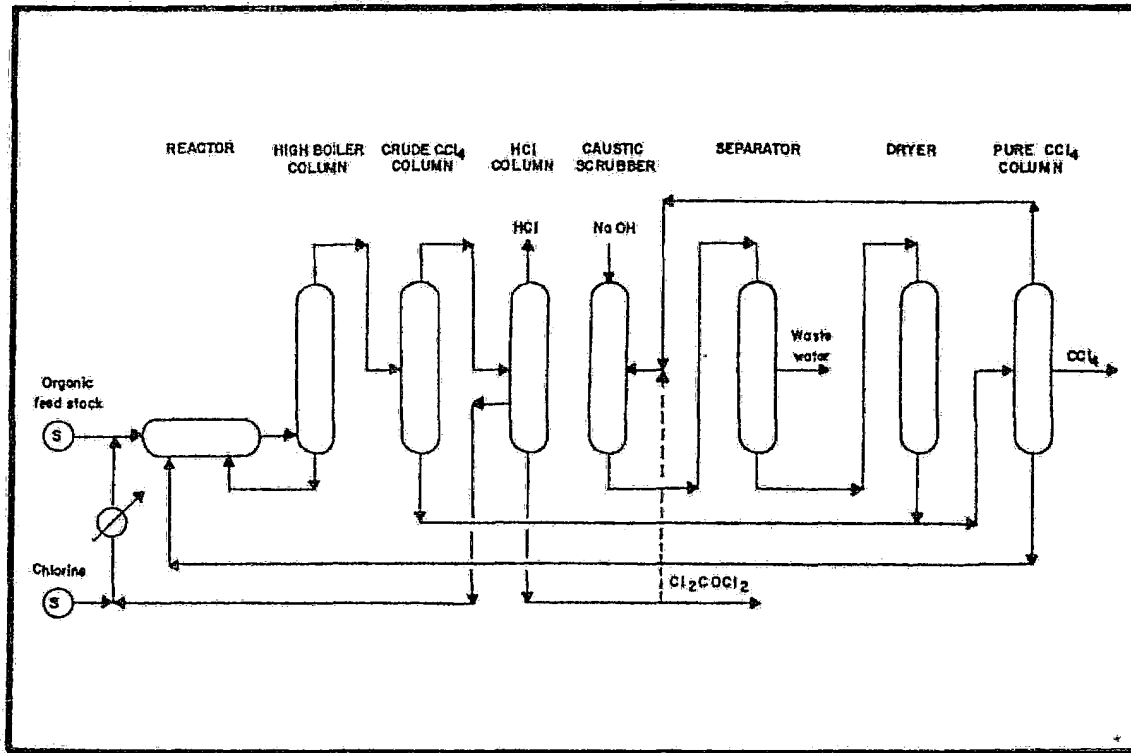
Los fondos de esta columna contiene  $\text{Cl}_2$  y más o menos Fosgeno el cual puede ser utilizado en Procesos de Fosgeno y Oxidación.



El Tetracloruro de Carbono crudo de los fondos es -- ahora purificado en una columna de Destilación atmosférica.

El  $\text{CCl}_4$  es obtenido en una corriente lateral de esta columna.

El producto líquido del fondo de la columna es utili zado en la zona de enfriamiento del Reactor. El producto del Domo es tratado en un separador con Sosa cáustica. El Tetracloruro de Carbono es separado, secado y recirculado a la alimentación de la columna de  $\text{CCl}_4$  puro.



# TETRACLORURO DE CARBONO-HOECHST AG

Fig. 4.9 B

Sistemas Auxiliares

Por 1,000 Kg. de $\text{CCl}_4$		
Electricidad, Kwh		135
Vapor (174 psig), Kg.		135
Vapor (65 psig), Kg.		320
Agua de Enf. ( $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ ), $\text{m}^3$		85
Combustible, Kcal.		200,000

TETRACLORURO DE CARBONO

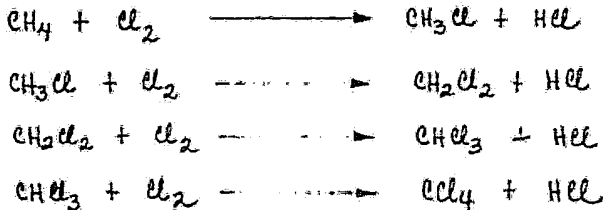
Tecnología: SCIENTIFIC DESIGN, CO. INC.

Aplicación: Clorinación directa de Metano para producir una distribución de los siguientes Clorometanos:

Cloruro de Metilo	$\text{CH}_3\text{Cl}$
Cloruro de Metileno	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Cloroformo	$\text{CHCl}_3$
Tetracloruro de Carbono	$\text{CCl}_4$

HCl como subproducto puede obtenerse en cualquier concentración, incluyendo gas anhidro.

Reacción: Las principales reacciones son Clorinaciones sucesivas irreversibles.



Estas velocidades son controladas, con conocimiento de las cinéticas correspondientes.

La distribución neta de los productos depende de la relación  $\text{CH}_4/\text{Cl}_2$  en la alimentación. Las reacciones son no-catalíticas e iniciadas térmicamente. Después de la iniciación las reacciones son mantenidas por el elevado grado de desprendimiento de calor.

Los rendimientos de Metano y Cloro son casi estequiométricos con muy poca formación de residuos.

Descripción: El proceso incluye Tres etapas:

1) Reacción 2) Recuperación de HCl y 3) Purificación de Clorometanos.

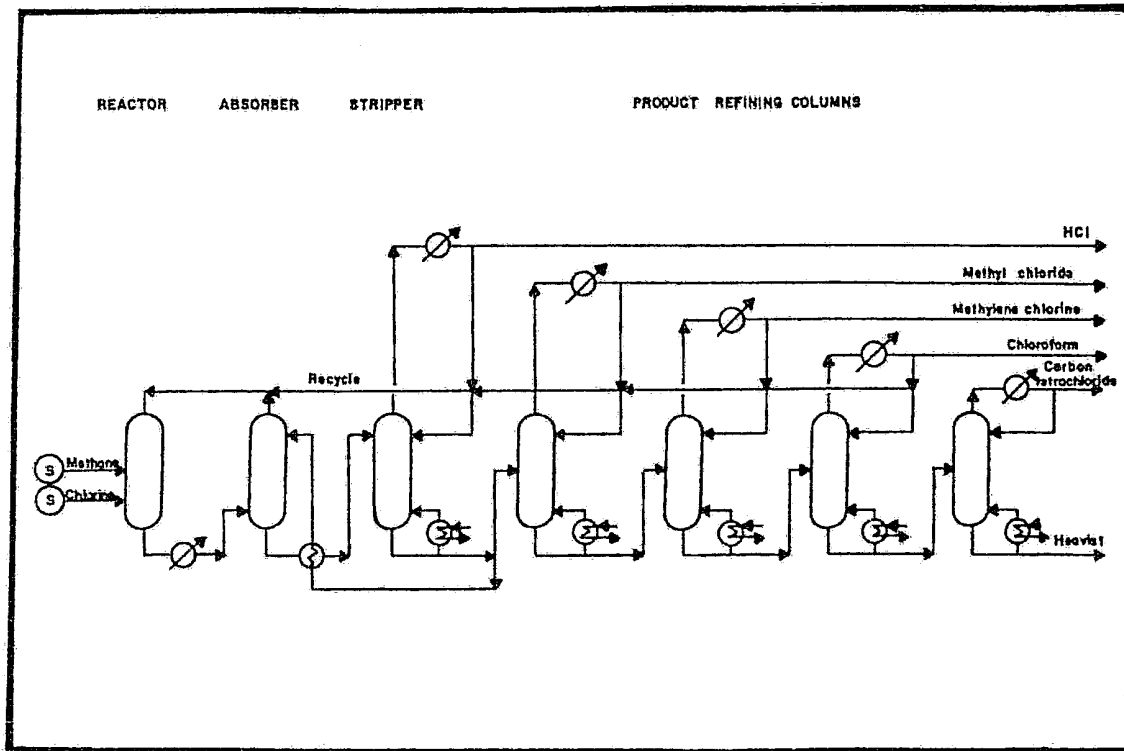
La alimentación al Reactor consiste de Metano fresco, Cloro y Clorometanos de recirculación.

Los Clorometanos intermedios son recirculados para reacciones de Clorinación futuras, determinadas por cálculos cinéticos. El efluente del reactor, el cual consiste de inertes, Metano, HCl, Cloruro de Metilo, Cloruro de Metileno, Cloroformo, Tetracloruro de Carbono y trazas de Cloruros adicionales  $C_2$  y  $C_3$  en pequeñas cantidades de compuestos pesados, es enfriado y alimentado a la columna de absorción de HCl. El propósito de esta columna es absorber el HCl neto producido de todos los Clorocarburos a la salida del reactor. El aceite pobre en Clorometanos absorbe algo de Metano e inertes. La corriente principal del absorbedor es recirculada al reactor. Los fondos del absorbedor de HCl es alimentado al separador a través del calentador de aceite rico. En esta columna, HCl es separado y enviado a límites de batería, y los Clorocarburos son condensados y enviados a la sección de Refinación para purificación y recirculación.

El sistema de refinación esta comprendido de cuatro columnas de destilación en secuencia convencional. En la primera columna el Cloruro de Metilo es separado en la corriente principal. En la segunda columna se produce principalmente Cloruro de Metilo, En la siguiente columna se elimina Cloroformo y la columna final de purificación separa Tetracloruro de Carbono de los componentes pesados.

Los cloruros de la parte inferior de las columnas son

recirculados si es que no se desean como productos.



808

**TETRACLORURO DE CARBONO—SCIENTIFIC DESIGN CO., INC.**

FIG. No. 4.89

ACIDO ACRILICO

Especificaciones: (Acido Acrílico Glacial)

Propiedad	Valor Asignado
%	99.3
Agua, %	0.12
Inhibidores, ppm a	200 MEHQ
Color (APHA)	5
Grav. Específica, 25/15.6°C	1.045
Indice de Refracción, $n_D^{25}$	1.4185
Rango de Destilación, °C (ASTM D 1078) a 760 mmHg	140-142

a: HQ = Hidroquinona

MEHQ = Metil Eter de Hidroquinona



CUADRO 4.3  
 ACIDO ACRILICO  
 CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
acrílicos	-	7,934	15,388	16,945	18,776	20,667	22,697	24,890
<b>OFERTA</b>								
Producción								
Planta I (30,000 T/A) Altamira	-	-	10,500	21,000	24,000	27,000	30,000	30,000
Déficit	-	7,934	4,888	-	-	-	-	-
Excedente	-	-	-	4,055	5,224	6,333	7,303	5,110

ACIDO ACRILICOMaterias Primas:

## PROPILENO

## Disponibilidad:

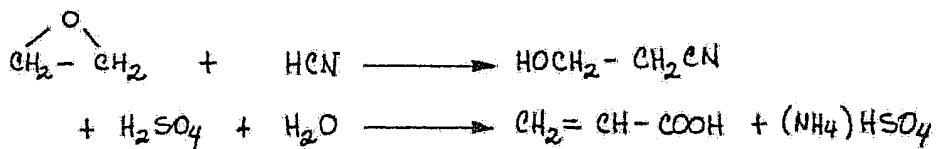
El abastecimiento de este Hidrocarburo no ha sido satisfactorio, razón por la cual sólo se ha desarrollado parcialmente el grupo de Productos Derivados del Gas Licuado.

Se espera el inicio de su integración a partir de 1985, cuando entre en operación la Planta I (30,000 T/A) en Altamira para la producción de Acido Acrílico (Ver cuadros Nos. 4.38y 4.42 )

ACIDO ACRILICO

## REACCION:

El Acido Acrílico, puede ser preparado por condensación del Oxido de Etileno con HCN seguido por una reacción con Acido sulfúrico a 320°F.



Actualmente se emplea para su fabricación reacciones basadas en Acrilonitrilo o en Propileno.

## ACIDO ACRILICO

Tecnología: NIPPON SHOKUBAI K.

**Aplicación:** Un proceso para la manufactura de Acido-Acrílico y Esteres a partir de Propileno grado técnico, aire y Alcoholes.

**Descripción:** El Acido Acrílico es producido directamente a partir de Propileno con alto rendimiento por un proceso catalítico de oxidación con aire en fase vapor. La reacción de Oxidación es llevada a cabo en dos etapas, ambos reactores son del tipo Tubular y de Lecho catalítico. El catalizador es muy estable y su vida útil es de más de cuatro años.

En los procesos establecidos que han estado en operación comercial, una parte del gas de la reacción es recirculado al reactor. Comparado con el proceso convencional de Un Solo Paso, este proceso de recirculación ofrece varias ventajas de importancia en las cuales se incluye el ahorro de vapor y de otros requerimientos de consumo, alto rendimiento de Acido Acrílico a partir del Propileno, alta concentración de Acido Acrílico acuoso en el absorbedor y una disminución del Agua de desperdicio en el efluente del proceso.

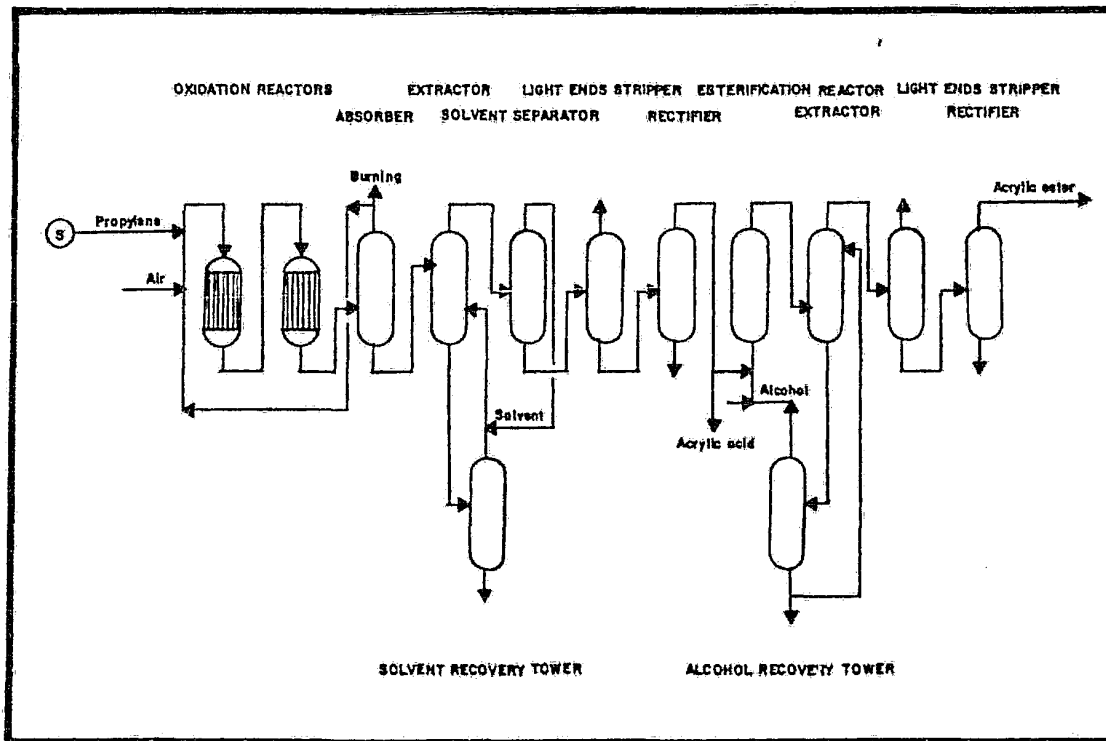
Un sistema de control por computadora ha sido eficientemente aplicado al proceso de recirculación asegurando una operación segura y óptima.

En la separación del Acido Acrílico de la solución acuosa, un sistema nuevo de solvente orgánico ha sido introducido, resultando en una alta eficiencia de extracción y consumos de servicios.

Varios tipos de Esteres Acrílicos son producidos utilizando el Acido Acrílico obtenido, Para Metil y Etil-Acrilatos, la reacción de Esterificación es continuamente llevada a cabo en fase líquida en la presencia de una resina catalítica de Ión intercambiable.

Para Butil y 2-Etil-Hexi Acrilatos, la reacción es conducida en forma semi-continua con solamente un ligero exceso de Alcohol en el Acido Acrílico. Los Esteres de alta pureza son obtenidos continuamente por destilaciones subsecuentes.

El gas de desperdicio es incinerado catalíticamente antes de su venteo a la atmósfera. Esto elimina la necesidad para combustible el cual es requerido en caso de incineración directa. El Agua residual es incinerada o tratada biológicamente. El sistema de incineración es más apropiado para el Agua de deshecho por su alto contenido de orgánicos al igual que el efluente proveniente del Proceso de Recirculación.



51C

**ACIDO ACRILICO & ESTERES - NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., INC.**

FIG. 16, 4, 90

Sistemas Auxiliares

1 Kg. Acido Acrílico

Vapor, Kg	2.2	Catalizador y Químicos auxiliares,-
Energía Eléctrica, Kwh	0.09	yen.
Agua, Kg.	30	5.7

1 Kg. Metil Acrilato \*

Vapor, Kg	3.4	Catalizador y Químicos auxiliares,-
Energía Eléctrica, Kwh	0.03	yen.
Agua, Kg	10	3.4

\* Requiere .89 Kg. de Acido Acrílico, y 0.38 Kg. de Metanol

OXIDO DE PROPILENOEspecificaciones:

Rango de Destilación a 760 mmHg, °C	33-37.0
Grav. específica, 20/20°C	0.829-0.831
Acidez. Como Ac. Acético, max, %	0.003
Aldéhdos, como Acetaldehído, max, %	0.01
Cloruros, como Cl, max, %	0.08
Agua, max, %	0.05
Color, APHA, max	10



OYIDO DE PROPILENO  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	-----	-----	-----	-----	-----
IMPORTACION	22,746	26,585	31,829	35,755	38,071
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	22,746	26,585	31,829	35,755	38,071
CRECIMIENTO C.A. %	12	16.9	19.7	12.3	6.5
CAPAC. INSTALADA	—	—	—	—	—

NOTAS: (1) Existen Proyectos por: 100,000 T/A Status: Planeación.

Cuadro 4.39

4.48  
**CUADRO**  
**OXIDO DE PROPILENO**  
**CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION**  
**(TONELADAS)**  
**1983-1990**

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
glicoles propilénicos	10,262	11,005	11,833	12,585	13,374	14,218	15,104	16,049
poliíoles	49,115	55,263	62,355	69,745	78,446	87,414	97,058	107,446
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>59,377</b>	<b>66,268</b>	<b>74,188</b>	<b>82,330</b>	<b>91,820</b>	<b>101,632</b>	<b>112,162</b>	<b>123,495</b>
<b>OFERTA</b>								
Producción								
Planta I (100,000 T/A) Morelos	-	-	-	70,000	80,000	90,000	100,000	100,000
Planta II (100,000 T/A)	-	-	-	-	-	-	17,500	70,000
<b>Producción Total</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>70,000</b>	<b>80,000</b>	<b>90,000</b>	<b>117,500</b>	<b>170,000</b>
<b>Déficit</b>	<b>59,377</b>	<b>66,268</b>	<b>74,188</b>	<b>12,330</b>	<b>11,820</b>	<b>11,632</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Excedente</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>5,338</b>	<b>46,505</b>

OXIDO DE PROPILENOMaterias Primas:

## PROPILENO

## Disponibilidad:

El abastecimiento de este Hidrocarburo no ha sido satisfactorio, razón por la cual sólo se ha desarrollado parcialmente el grupo de Productos derivados del Gas Licuado.

Se espera el inicio de su integración a partir de 1986 cuando entre en operación la Planta I (100,000 T/A) y en 1989 con la Planta II (100,000 T/A) en el complejo Morelos Ver. para la producción de Oxido de Propileno (Ver cuadros Nos. 4.40 y 4.42 ).

OXIDO DE PROPILENO

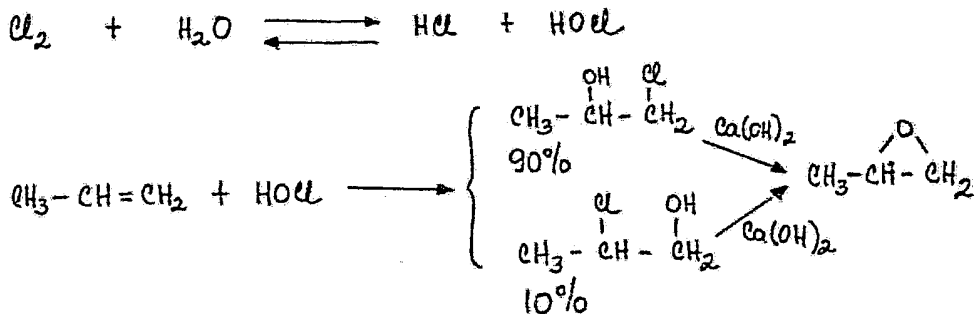
REACCION:

Aún cuando se ha hecho bastante trabajo de investigación para lograr la Oxidación directa del Propileno a Oxido de Propileno, los rendimientos son mucho menores que en la Oxidación del Etileno.

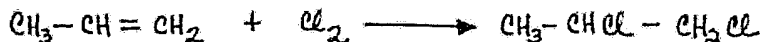
El principal problema se presenta porque el grupo metílico próximo al doble enlace puede ser también atacado y esto origina considerables reducciones en el rendimiento a través de reacciones secundarias.

Es posible que eventualmente se descubra el catalizador que controle la reacción hacia la formación de Oxido de Propileno como Producto Primario. Sin embargo, en el estado actual de la Tecnología la Oxidación directa no es económica.

El Oxido de Propileno inició su producción comercial, por el Proceso de Clorohidrinas. Las reacciones principales son:



con la principal reacción secundaria:



### Proceso de Fabricación/Separación

La Fig. No.4.91 muestra el diagrama de flujo típico para la producción de Oxido de Propileno.

En la Torre de Clorhidrina se mezcla Agua, Cloro y Propileno a una presión un poco mayor que la atmosférica y a Temperatura de  $95^{\circ}\text{F}$  que es la Temperatura natural del sistema. La solución de la Torre de Clorhidrina se recircula mediante una bomba de aire y el Derrame pasa por gravedad al saponificador. Los mejores resultados se obtienen cuando la concentración de Propileno Clorhidrina se mantiene alrededor de 4% por peso. Los gases de salida se lavan con una solución cáustica para eliminar el Dicloruro de Propileno y trazas de Cloro, y una pequeña fracción del gas se purga y reemplaza con Propileno fresco antes de recircularse a la Torre de Clorhidrina.

La alimentación de Cloro debe ajustarse de manera que en el gas que se recircula esté presente sólo una pequeña cantidad; cantidades considerables representarían una gran pérdida de Cloro y, además, existe un riesgo de explosión si la concentración de Cloro es mayor que el 20%.

La solución de Clorhidrina se mezcla con una suspensión de cal en el saponificador y se calienta con vapor libre para destilar el Oxido de Propileno.

Es necesario completar la reacción de saponificación con relativa rapidez, ya que la Clorhidrina del Propileno es en sí volátil y puede aparecer en el producto de la parte superior ó si no se convierte puede perderse en el efluente a-

cuoso del saponificador. Este puede ser una cámara de compartimiento múltiple, un simple Reactor Tubular seguido por un agotador, ó una columna de agotamiento. Se usa Acero al Carbón como material de construcción para el equipo que se encuentra después de la mezcla de la cal con la Clorhidrina.

El exceso de cal se recupera de la solución agotada - mediante un espesador convencional y un clarificador, las soluciones acuosas que contienen del 5 al 6% de  $\text{CaCl}_2$  se mandan al drenaje. El destilado del saponificador contiene agua, Oxido de Propileno y Dicloruro de Propileno. Este se condensa, - se lava con soda ASH para eliminar las trazas de cloro y se - destila para producir Oxido de Propileno como producto superior y fondos en dos fases que se separan por decantación en un efluente acuoso y en un subproducto de Dicloruro de Propileno crudo.

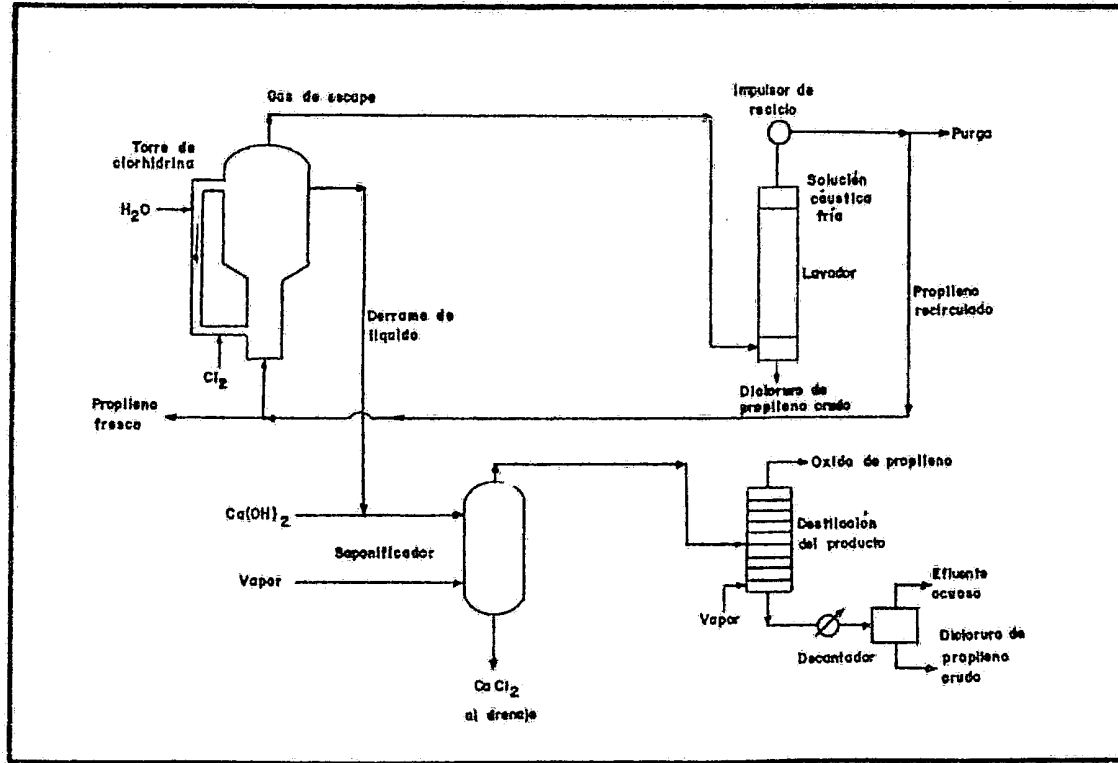


Fig. No.491 Diagrama de flujo para óxido de Propileno.

## OXIDO DE PROPILENO

Tecnología: DAICEL LTD.

Aplicación: Un proceso para la manufactura de Oxido - de Propileno y Acido Acético por epoxidación del Propileno con Acido Peracético.

Descripción: Propileno y una solución al 30% de Acido Peracético y 10-15% de Acido Acético en Acetato de Etilo conteniendo un estabilizador son continuamente alimentados a una serie de tres reactores especialmente diseñados para epoxidación a 50-80°C bajo 9-12 atm. En aproximadamente 2 a 3 horas- 97-98% del Acido Peracético está reaccionando para producir Oxido de Propileno con un rendimiento de 82-90%. Entonces, los productos de la reacción son alimentados a un separador y destilados a 1.3-5.0 Kg/cm<sup>2</sup>. De la parte superior del separador, (1) una mezcla de Propileno y Oxido de Propileno y del fondo, (2) una mezcla de Acetato de Etilo y Acido Acético son descargados.

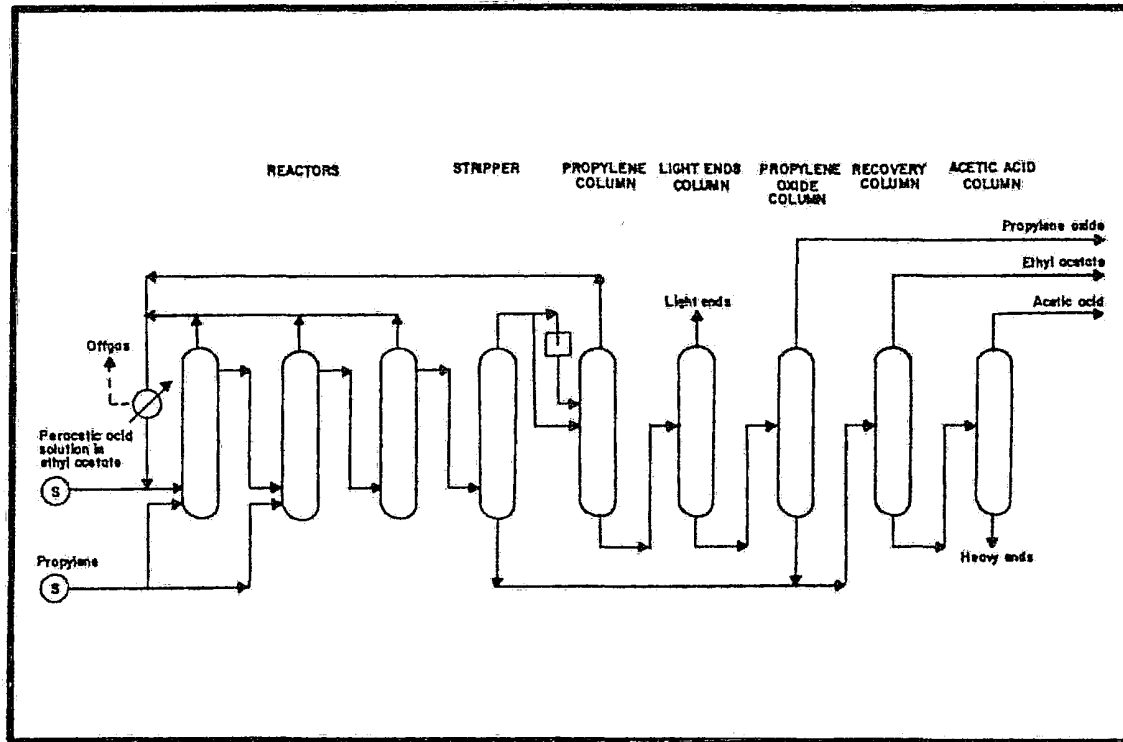
La primera mezcla es licuada por enfriamiento y compresión, y alimentada a una columna de separación de Propileno operada a 12-15 atm., donde el Propileno es recuperado y recirculado al primer reactor. El Oxido de Propileno crudo es descargado del fondo de la columna a la columna de ligeros y a la columna del Oxido de Propileno para refinación.

La segunda mezcla y los compuestos de alto punto de ebullición los cuales son obtenidos del fondo de la columna del Oxido de Propileno son alimentados a las columnas de Recuperación, donde Acetato de Etilo es recuperado y recirculado al reactor de Acido Peracético.



El Acido Acético es también recuperado y utilizado como tal o refinado para otras aplicaciones.

Características: Debido a que los reactores utilizados son especialmente diseñados, la conversión de Acido Peracético es elevada con subproductos producidos en pequeñas cantidades. Estos reactores son del tipo Bulbo, con altos coeficientes de transferencia de calor, bajos en costo y de operación segura



**OXIDO DE PROPILENO -DAICEL LTD.**

FIG. No. 4.90

## OXIDO DE PROPILENO

**Tecnología:** BAYER AKTIENGELLSCHAFT

**Proceso:** Un nuevo proceso para la producción de Oxido de Propileno a partir de Propileno y Peróxido de Hidrógeno -- vía Acido Perpropiónico.

**Descripción del Proceso:** Acido Perpropiónico. El Peróxido de Hidrógeno acuoso es reaccionado con Acido Propiónico en la presencia de Acido sulfúrico para producir Acido Perpropiónico (1). El Acido Perpropiónico es recuperado de la mezcla de reacción por extracción (2) con un solvente orgánico -- inerte. La fase acuosa de la extracción conteniendo principalmente  $H_2SO_4$  y exceso de  $H_2O_2$  es concentrada en la columna (3) y recirculado a (1). El extracto orgánico es separado con Agua (4) y secado por destilación azeotrópica (5).

**Oxido de Propileno y Recuperación:** La solución de Acido Perpropiónico es reaccionando con Propileno (6). El Oxido de Propileno es recuperado de la mezcla de reacción por fraccionación en las siguientes etapas:

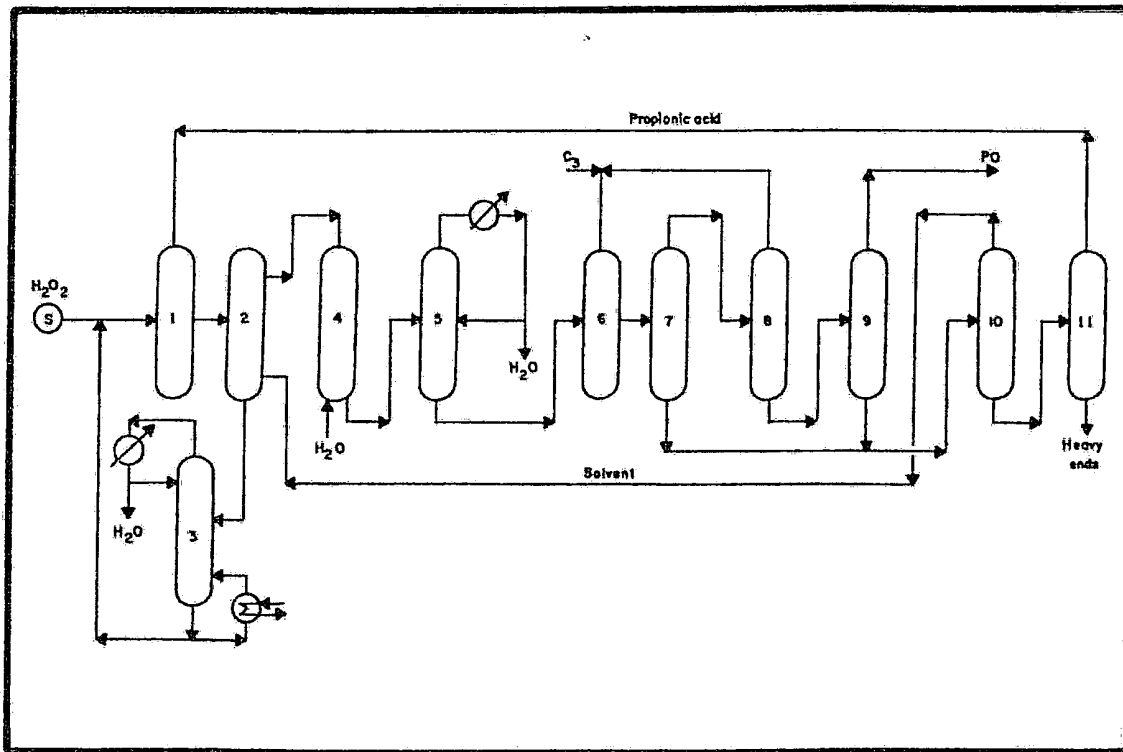
Predestilación (7); Exceso de Propileno para recirculación (8); Oxido de Propileno (9); Solvente para recirculación (10); Acido Propiónico también para recirculación (11).

**Características:** El proceso ha sido juntamente desarrollado por Degussa y Bayer AG. una planta piloto ha estado operando por varios años.

La selectividad de Propileno en el proceso es cerca a 100%, de tal forma que no hay formación de subproductos. El proceso es ambientalmente limpio, evitando problemas con Cloro,  $CaCl_2$  y subproductos clorados. El Agua de Proceso es fácil

mente tratada en un sistema biológico.

Los aspectos de seguridad relacionados con el proceso han sido cuidadosamente discutidos y analizados con las Autoridades Gubernamentales Alemanas (BAM) quienes proporcionarán la aprobación para el desarrollo.



530

**OXIDO DE PROPILENO-BAYER AKTIENGELLSCHAFT**  
 FIG. 110, 4, 93

## OXIDO DE PROPILENO

Tecnología: C-E LUMMUS.

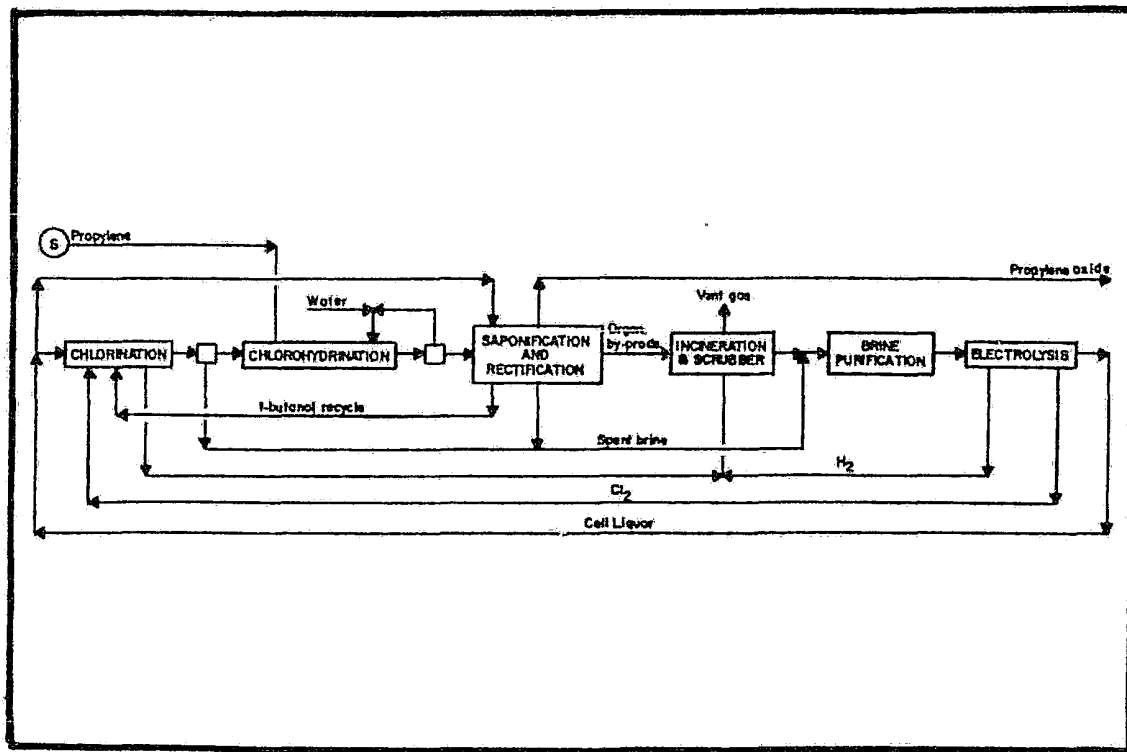
Aplicación: Un proceso para la producción de Oxido de Propileno de alta pureza a partir de Propileno, basado en la Química de la Clorohidrina, caracterizándose por la recirculación Total de la Salmuera y eliminando los problemas de contaminación causado por las corrientes de desperdicio. El proceso es también aplicable a la producción de otros Oxidos de Olefinas, tales como Epiclorohidrina, Oxido de Butileno y Oxido de Etileno por sustitución de las Olefinas apropiadas para el Propileno.

Descripción: t-Butil Hipoclorito es generado por la reacción de t-butanol con Cloro y NaOH. Después de la etapa de separación, la capa acuosa (Salmuera concentrada NaCl) es enviada a purificación, y la capa orgánica pasa a la sección de Clorinación. Aquí reacciona con Propileno y Agua para generar la Clorhidrina de Propileno y regenerar N-BUTANOL. Después de la etapa de separación, el Agua es recirculada y la Clorhidrina en la fase orgánica es saponificada con NaOH, generando Oxido de Propileno. Después de varias etapas de separación, el Oxido de Propileno purificado es enviado a almacenaje, la Salmuera concentrada de NaCl es pasada a purificación, el t-butanol es recirculado a Clorinación y varios subproductos son incinerados. Después de la etapa de purificación para eliminar contaminantes orgánicos, la Salmuera concentrada es recirculada de las celdas electrolíticas.

En vista de que el proceso utiliza Cloro gaseoso a baja presión y solución acuosa en forma de licor de celda, la sección de electrólisis no requiere de secado de Cloro o

licuefacción o equipo de purificación de la solución cáustica. Todos los gases venteados así como hidrógeno y subproductos son incinerados.

El gas de salida del incinerador es separado y el HCl diluido resultante es recirculado al proceso. Un calentador - recuperador genera vapor para satisfacer los requerimientos - del proceso.



U.S.

# OXIDO DE PROPILENO-C-E LUMMUS

FIG. No, 4.94



Sistemas Auxiliares

Por lb. de Oxido de Propileno.

Vapor (Generado por el Recuperador)	-
Energía Eléctrica	1.87 Kwh
Agua de Proceso	0.08 gal.
Agua de Alimentación al calentador	0.15 gal.

PROPILENOEspecificaciones:

1) Grado: Polímero

b = % en peso mínimo

c = % en peso

Compuesto	Especificación ppm máx
Propileno	99.5 <sup>b</sup>
Hidrocarburos saturados	5,000
Otros Hidrocarburos:	
Propano	—
Propadieno	10
Metil Acetileno	20
Etileno	50
Etano	—
Etileno	1,000
Butadieno	70
Oxidos de Carbón	10
Hidrógeno	2
Oxígeno	5
Agua	10
Azufre	5

PROPILEN

(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	136,474	138,409	159,932	136,913	156,238
IMPORTACION	2,508	564	217	20,033	24,282
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	139,982	138,973	160,149	156,946	180,520
CRECIMIENTO C.A. %	23.2	(1.1)	15.2	(2)	15
CAPAC. INSTALADA	154,000	154,000	180,000	324,000	324,000

536

NOTAS: (1) Existen proyectos por:

- 26,900 T/A Status: Ingeniería
- 350,000 T/A Status: Ingeniería
- 26,900 T/A Status: Construcción
- 100,000 T/A Status: Planeación

(2) FEMEX autoconsumo el 100% de su Producción.

Cuadro 4.41

PROPILENO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
ácido acrílico	-	-	7,980	15,960	18,240	20,520	22,800	22,800
acrilonitrilo	96,000	117,600	138,000	186,000	240,000	258,000	270,000	276,000
acroleína	-	-	3,773	4,040	4,321	4,622	4,944	5,293
cusene	10,724	12,256	13,788	31,406	33,704	36,002	38,300	38,300
isopropanol	12,750	12,750	35,063	63,750	70,125	76,500	76,500	76,500
óxido de propileno	-	-	-	65,800	75,200	84,600	110,450	159,800
polipropileno	-	-	40,250	92,000	184,000	299,000	322,000	345,000
tetrámero	64,480	124,877	141,334	149,065	156,819	179,350	208,229	224,485
Autoc consumo de Faxax (1)	8,400	9,400	10,500	11,800	13,200	14,800	16,600	18,600
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>192,354</b>	<b>276,883</b>	<b>390,688</b>	<b>619,821</b>	<b>795,609</b>	<b>973,394</b>	<b>1,069,823</b>	<b>1,166,778</b>
<b>OFERTA (2)</b>								
<b>Producción</b>								
Refinería 18 de Marzo	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000
Refinería Lázaro Cárdenas	35,000	35,000	35,000	35,000	35,000	35,000	35,000	35,000
Refinería Madero	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000
Refinería Ing. A.M. Amor	47,000	47,000	47,000	47,000	47,000	47,000	47,000	47,000
Refinería Miguel Hidalgo	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000
Refinería Salina Cruz	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000
Refinería Cadereyta	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000
Refinería Futura I	-	-	-	20,000	50,000	60,000	60,000	60,000
Refinería Futura II	-	-	-	-	-	22,000	60,000	60,000
Refinería Futura III	-	-	-	-	-	-	-	10,000
Planta de etileno Pajaritos	7,700	7,700	7,700	7,700	7,700	7,700	7,700	7,700
Planta de etileno Cangrejera	16,000	18,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
Planta de etileno Morelos	-	-	7,000	16,000	18,000	20,000	20,000	20,000
Planta de etileno Laguna del Ostión	-	-	-	14,000	16,000	18,000	20,000	20,000
Planta de propileno (350,000 T/A) Morelos	-	-	122,500	280,000	315,000	350,000	350,000	350,000
Planta de olefinas (100,000 T/A) Dos Bocas	-	-	-	-	70,000	80,000	90,000	100,000
Planta de olefinas (150,000 T/A)	-	-	-	-	-	105,000	120,000	135,000
<b>PRODUCCION TOTAL</b>	<b>290,700</b>	<b>292,700</b>	<b>424,200</b>	<b>624,700</b>	<b>763,700</b>	<b>949,700</b>	<b>1,014,700</b>	<b>1,049,700</b>
<b>DEFICIT</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>31,909</b>	<b>23,694</b>	<b>55,123</b>	<b>117,078</b>
<b>EXCEDENTE</b>	<b>98,346</b>	<b>15,817</b>	<b>33,512</b>	<b>4,879</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

PROPILENO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

---

- (1) El propileno se utiliza como refrigerante en las plantas criogénicas, en las plantas fraccionadoras de líquidos y en las plantas de etileno. Se considera que este consumo aumentará según una tasa promedio de 12 %
- (2) Una parte importante de la oferta se cubre con el propileno obtenido en las plantas desintegradoras catalíticas de las Refinerías. Las cifras aquí indicadas corresponden a un promedio de la producción para aquellas plantas que ya trabajaban antes de 1980. Para las plantas que entrarán en operación después de 1979 se consideró que se obtendría 1 Tcn/año para cada barril por día de carga fresca procesada.

PROPILENO

Materias Primas:

GAS LIQUADO

Disponibilidad:

Ver cuadro No. 15A

PROPILENO

## REACCION:

Ver cracking de Hidrocarburos (Etileno).

## Cracking catalítico:

Las plantas de cracking catalítico son de dos tipos - generales, las de lecho fluído y las de lecho móvil. En las de lecho fluído, que son más comunes, se emplea un catalizador pulverizado que se suspende físicamente en la corriente de vapores de Hidrocarburos. En el de lecho móvil se utiliza un catalizador granular que circula continuamente mediante elevadores mecánicos o de gas. Todas las plantas comerciales usan en la actualidad catalizadores del tipo sílice-alúmina. Estos catalizadores pueden ser naturales, sintéticos o una mezcla de ambos. Los primeros tipos contenían 12% de  $Al_2O_3$ , pero se ha encontrado que aumentando la Alúmina hasta el 25% -- aproximadamente, se obtienen mejores resultados. Los catalizadores de lecho fluído están formados principalmente por partículas menores de 150 micras de diámetro; son extremadamente porosos y tienen superficies hasta de varios cientos de metros cuadrados por gramo de catalizador.

La Fig. No.4.95 muestra una planta típica de cracking catalítico de lecho fluído. La alimentación a la planta generalmente se hace con un gasoil o un destilado ceroso, aún --- cuando pueden emplearse otras fracciones. La alimentación precalentada entra al reactor a una presión cercana a 10 psig., donde se mezcla con el aceite recirculado y el catalizador en polvo del regenerador. La temperatura en el reactor se mantiene generalmente alrededor de los 850 a 950°F.

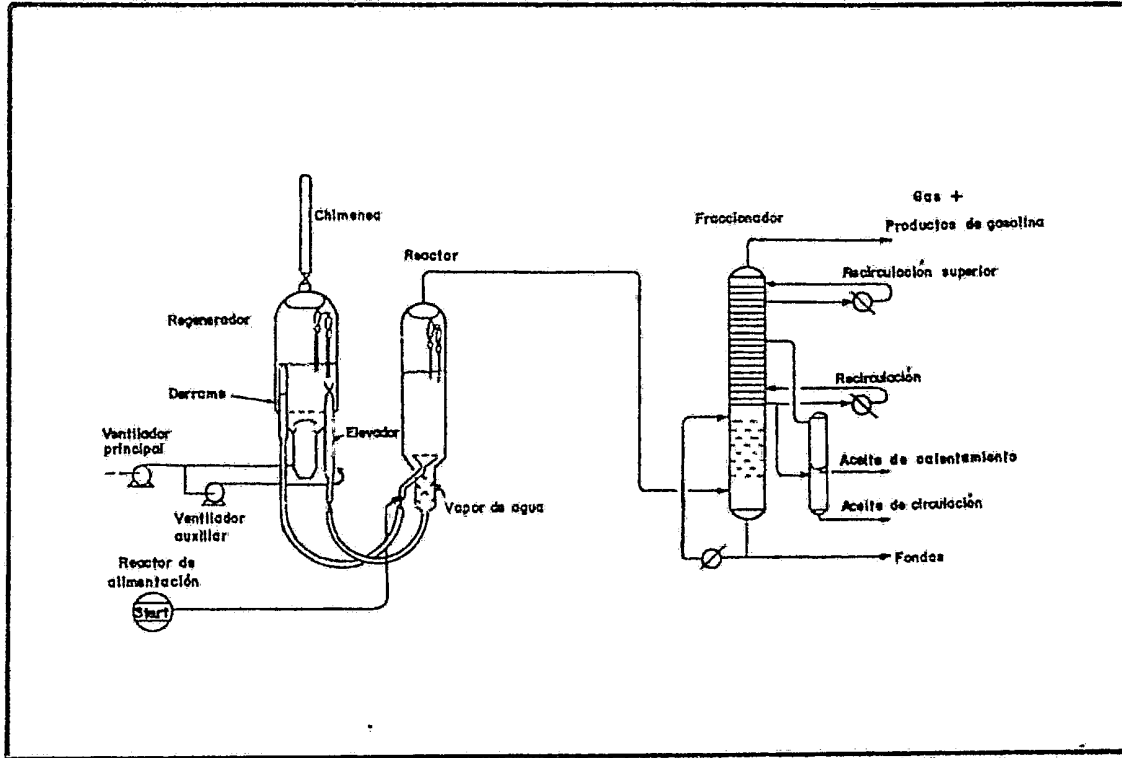


Fig. No.4.5Planta típica de Cracking Catalítico.



Los gases salen del reactor a través de ciclones que eliminan el catalizador en polvo y entran a una columna de destilación que separa las diferentes fracciones de Hidrocarburos. Siempre hay cierta cantidad de formación de coque debido al desdoblamiento y deshidrogenación de algunos de los materiales de la alimentación. Este coque recubre el catalizador y lo vuelve inactivo, por esta razón, una porción del catalizador se saca continuamente del fondo del reactor; se eliminan los Hidrocarburos mediante un arrastre con vapor de Agua, y el catalizador se regenera quemándole el carbón de la superficie a temperaturas de  $1100^{\circ}\text{F}$  mediante inyección de aire.

Las reacciones químicas que tienen lugar durante el cracking catalítico son muy complejas. Se considera que las reacciones primarias son las siguientes:

Parafina  $\longrightarrow$  Parafina + Olefinas

Alquil-Naftaleno  $\longrightarrow$  Nafteno + Olefinas

Aromáticos alquílicos  $\longrightarrow$  Aromáticos + Olefinas

Los Alifáticos que se producen en el cracking catalítico son principalmente Hidrocarburos de  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_6$ , y pocas Olefinas mayores de  $\text{C}_4$ .

Hay una producción apreciable de Aromáticos a partir de los Naftenos, y una importante isomerización donde las cadenas lineales se convierten en cadenas ramificadas. Sin embargo, los productos primarios pueden modificarse como resultado de reacciones secundarias. Aún cuando los productos del proceso de cracking tiene una variación que va del coque al Hidrógeno, comercialmente hasta el 40% de la alimentación puede convertirse en gasolina desbutanizada.

Es práctica común usar dos pasos en el cracking cata-

lítico, ya sea empleando recirculación o utilizando dos de -- sintegradores o crackizadores separados. El primer paso proporciona un tiempo muy pequeño de contacto con el catalizador, las fracciones ligeras se eliminan por destilación y la fracción pesada se envía a una segunda estación de crackizado. Con este procedimiento se obtienen rendimientos hasta de 75%. El octanaje de la gasolina obtenida es aproximadamente del 90 al 95%.

Del cracking catalítico se obtienen cantidades apreciables de Propileno, Propano, Butanos, Butilenos, Etano y Etileno.

PROPILENO  
(DESINTEGRACION  
CATALITICA)

Tecnología: EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO.

Aplicación: El proceso flexicracking es utilizado -- para la conversión catalítica de una amplia variedad de Hidrocarburos de bajo Peso Molecular.

Descripción: La Tecnología de flexicracking cubre los requerimientos para el tipo de proceso (rendimientos, caracterización de la alimentación, etc.), diseño del reactor y regenerador, proporcionando sistemas de control y recuperación de energía del gas combustible.

La unidad puede ser diseñada para una operación con -- línea de transferencia o con capacidad de lecho para su operación. Esta variedad permite ajustar operaciones para cambios -- en la calidad de la alimentación, actividad del catalizador, -- etc. La configuración de línea de transferencia es usada cuando es requerido un tiempo de reacción corto. Las dos etapas -- de los ciclones del reactor son usados en ambos tipos de unidades para eliminar residuos en la recirculación del catalizador por efectos de desactivación.

La regeneración incorpora control de combustión de CO para conocer los niveles de emisión regulares.

La tecnología flexicracking también puede proporcionar el control de emisión de partículas por separadores o precipitadores y recuperación de energía para minimizar el consumo de la misma.

Rendimientos: Flexicracking tiene la flexibilidad de--

conocer los objetivos de los diferentes procesos en una amplia variedad de alimentaciones. Para un gasoleo al vacío y un gasoleo al vacío hidrotratado se tiene:

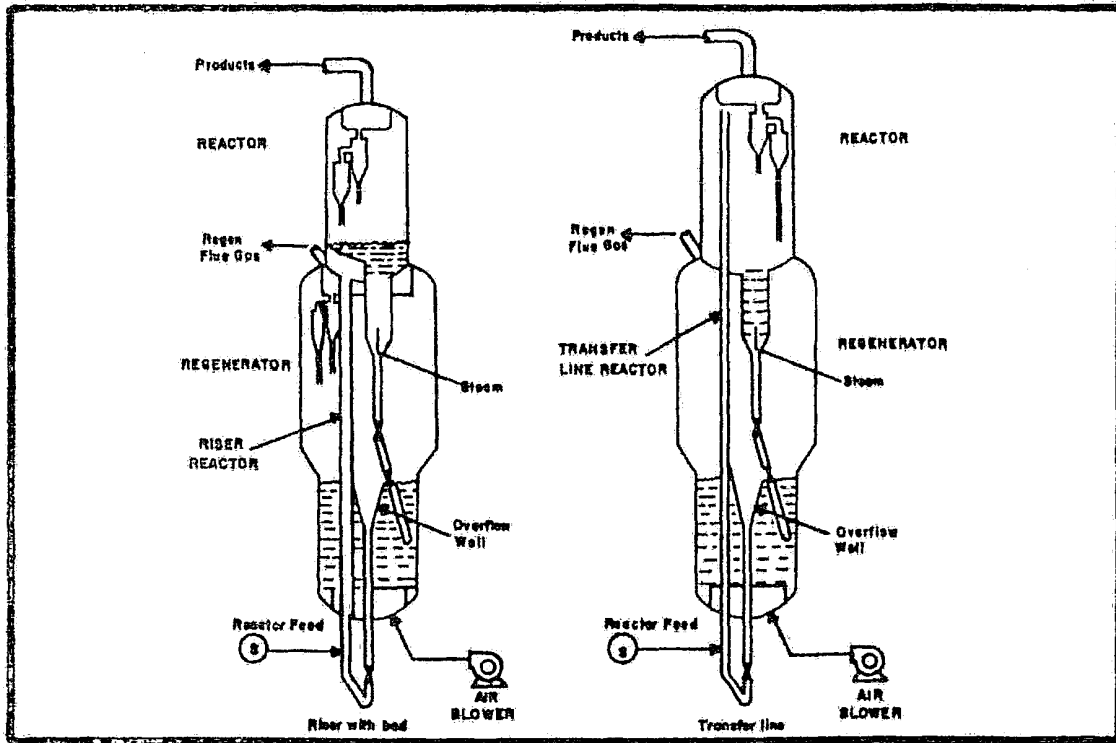
Alimentación: Ligeros, 650-1050°F

Gravedad, °API	22.9	25.1	
Objetivo del Proceso: (% sobre alimentación)	NAFTA MAX.	DEST. MAX.	NAFTA MAX.
Rendimiento:			
Conversión, 430°F Lv%	79.3	63.6	84.8
C <sub>2</sub> y Ligeros; % peso	2.8	2.7	1.9
Propano y <u>Propileno</u> , Lv%	10.2	5.3	11.3
Butanos y butilenos, Lv%	16.7	9.9	19.6
Gasolina , Lv%	64.2	41.3	69.5
Aceite de Calentamiento, Lv%	16.7	45.6	12.2
Fondos, Lv%	4.0	5.0	3.0
Cocke, %peso	6.0	4.5	5.6

\* Incluye H<sub>2</sub>S

\*\* Rendimiento de gasolina basado en corte C<sub>5</sub> - 430°F para un máximo de gasolina y corte C<sub>5</sub> - 320°F para operación máxima de destilación

Base: 30,000 bpsd; incluyendo Fraccionador pero sin incluir recuperación de Ligeros.



**CRACKING CATALITICO**-EXXON RESEARCH AND ENGINEERING  
 CO. FIG. No. 4.96

Sistemas Auxiliares

Por bbl. de alimentación

Electricidad, Kwh

4-7

Vapor, lb.

35-75

Agua de enfriamiento (rango: 30°F), gal

40-60

Catalizador, lb.

0.10-0.15

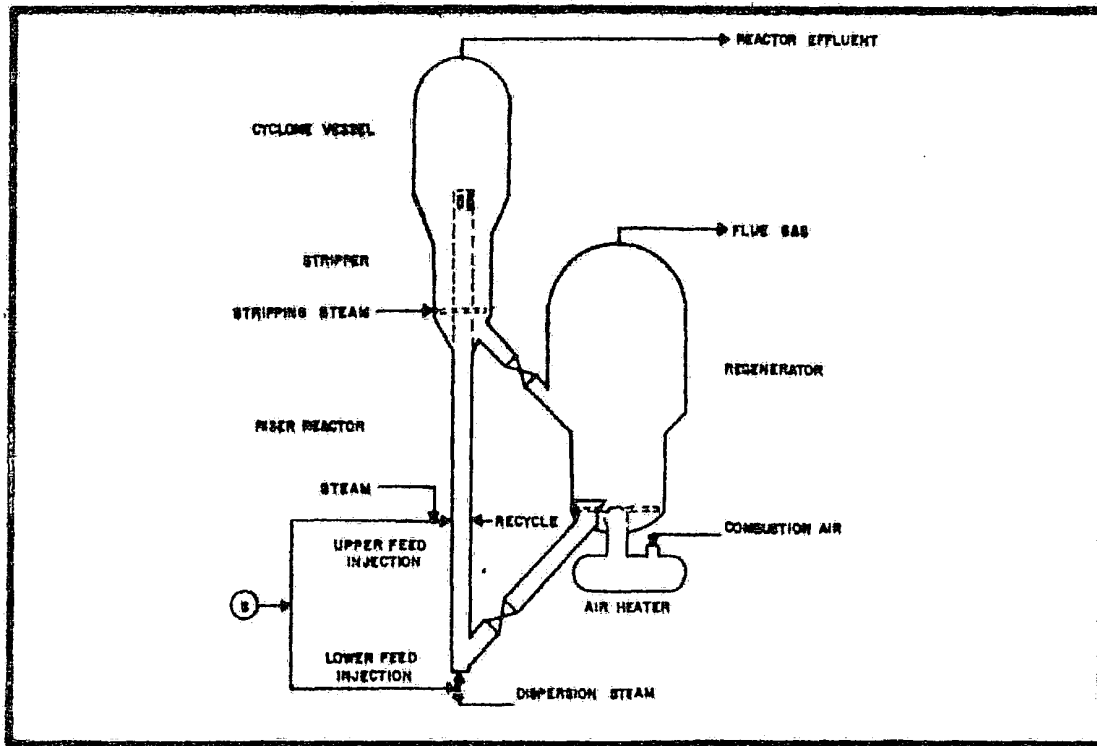
PROPILENO  
(DESINTEGRACION  
CATALITICA)

Tecnología: GULF RESEARCH & DEVELOPMENT CO.

Descripción: La flexibilidad y ventajas del proceso de cracking catalítico fluidizado es que puede ser diseñado dentro de unidades nuevas o aplicar el diseño a unidades ya existentes. Un catalizador fluidizado es utilizado en el sistema reaccionante de línea de transferencia (RISFR) para efectuar alta conversión de una variedad de alimentaciones para producir los productos deseados. Altos rendimientos de Olefinas  $C_3$  y  $C_4$  con elevadas relaciones parafina iso/parafina normal a altas conversiones y rendimientos bajos en coke son algunas de las características principales, lo cual dá como resultado altos rendimientos de gasolinas de buena calidad. La elevada conversión produce gasolinas de alto octanaje en este proceso.

Dentro de límites de batería se incluye:

Sección reactor-regenerador, Precalentamiento de la alimentación, calentador-fraccionador de CO, turbinas recuperadoras de calor, planta de gas, facilidades para el manejo del catalizador y tratamiento Merox de gasolina.



519

**CRACKIN CATALITICO - GULF RESEARCH & DEVELOPMENT CO**

FIG. No. 4.97



Sistemas Auxiliares

Por bbl de alimentación fresca	
Potencia, Kwh	1.03
Combustible, $10^3$ BTU	56
Agua de enfriamiento, (rango 20°F), gal.	620
Agua, alimentación al calentador, gal	6.6
Vapor (neto producido), lbs	12
Catalizador, cents.	13

**PROPILENO**  
                      
**(CRACKING CATALITICO)**  
**FLUIDO**

Tecnología: UOP PROCESS DIV.

**Aplicación:** Conversión selectiva de alimentaciones de Hidrocarburos del rango de Nafta y productos de fondos para - producción de: Gasolina de alto número de Octano, Aceites com bustibles, olefinas para alquilación ó polimerización, GLP, - petroquímicos y Carbón.

**Descripción:** La sección del reactor funciona con un - tiempo corto de contacto, equipado con un separador de catali zador por medio de vapor que hace un mejor uso del cataliza-- dor altamente activo.

La eficiencia en la separación del catalizador resulta en una baja adición del catalizador al fraccionador principal el cual en cambio tiene permitido la eliminación de residuos- a la recirculación del "riser".

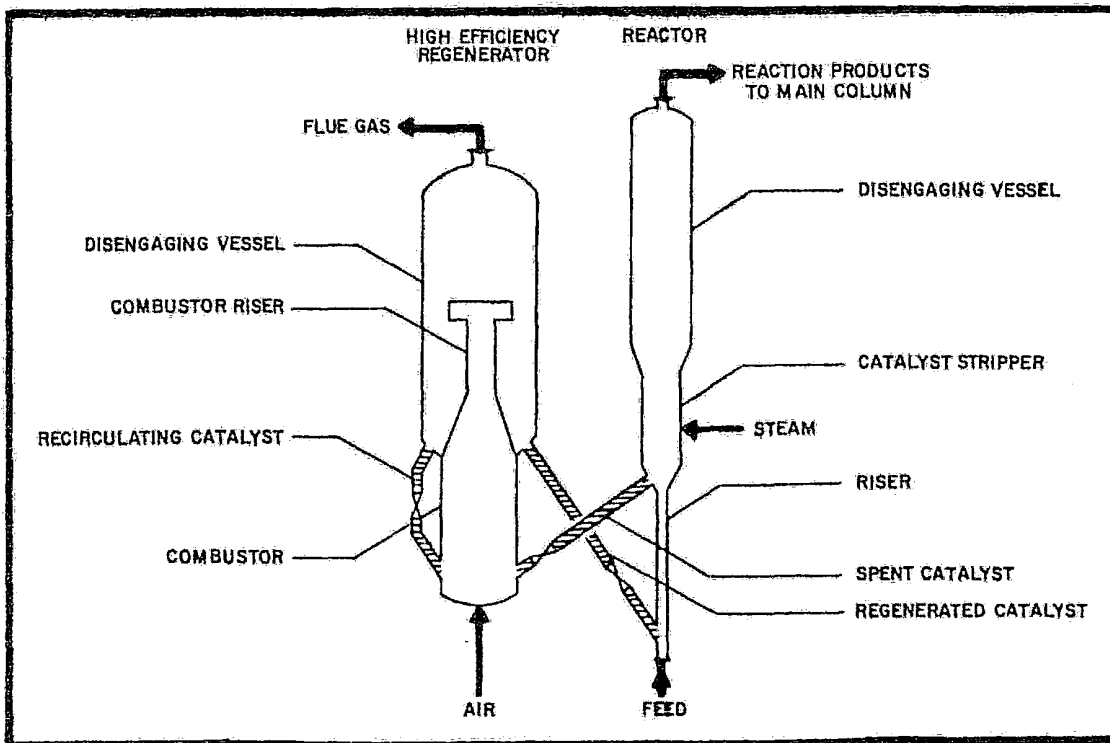
La sección de regeneración utiliza una alta velocidad, baja inversión del regenerador con única configuración la cu - al proporciona contacto íntimo aire-catalizador, también pro- porcionando bajas cargas del catalizador a los ciciones del - regenerador. Este arreglo requiere de un gas combustible con- reducidas cargas (lo cual facilita la operación de los siste- mas de recuperación de energía), así como también una tempera- tura mínima del gas combustible para cualquier modo de opera- ción del regenerador. El sistema es altamente selectivo para- una operación completa de combustión lo cual reduce emisiones de CO a muy bajos niveles y produce un rendimiento mínimo de-

coque a partir de una gran variedad de alimentaciones.

El fraccionador principal, el sistema de concentración de gas y el sistema de alimentación son cuidadosamente integrados para proporcionar el uso efectivo de energía.

La unidad puede estar equipada con un circuito externo de recuperación de Energía para utilizar el contenido calórico del gas combustible.

La Unidad también posee una flexibilidad de ajustarse a un amplio rango de condiciones de operación y alimentaciones.



558

**CRACKIN CATALITICO—UOP PROCESS DIV. OF UOP INC.**

PROPILENO

## (CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO)

Tecnología: M.W. KELLOG CO

Aplicación: Conversión de un amplio rango de destilados y fracciones pesadas de Petróleo a productos de bajo Peso Molecular. Las condiciones de operación y de diseño pueden variar para una producción máxima de Gasolina de alto Octanaje-Olefinas ligeras para alquilación o para alimentaciones de Petroquímicos, Aceites combustibles y de calentamiento.

Descripción: El diseño incorpora un Reactor-Riser mejorado por Kellog con un sistema de multibiquillas de inyección. Es también incluido un sistema de regeneración con Tecnología Amoco. El diseño se caracteriza por excelente fluidización y control de temperatura debido a que el flujo de sólidos es totalmente vertical.

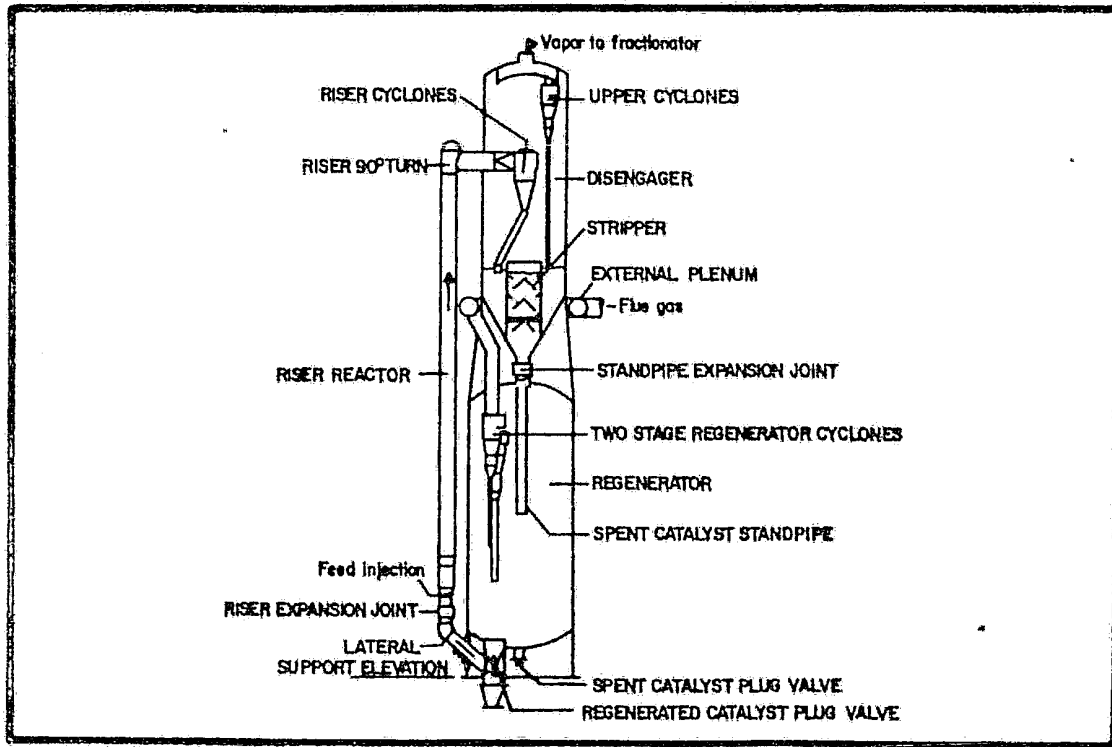
El diagrama de flujo ilustra una unidad diseñada para maximizar gasolina con zeolita como catalizador. La alimentación fresca es introducida al reactor vertical mediante inyección múltiple en dirección del flujo del catalizador. Los ciclones son instalados a la salida del reactor para efectuar la separación del catalizador de los Hidrocarburos.

Las características del regenerador de diseño y operación únicas aseguran los posibles bajos rendimientos de coque para maximizar la recuperación de productos líquidos. El Carbón sobre el catalizador regenerado contiene de 0.02 a 0.05% en peso lo cual es logrado con la combustión completa del CO en el regenerador, eliminando la necesidad de un calentador de CO para controlar las emisiones de CO.

## Rendimientos:

Los rendimientos típicos de un Gasoleo en el rango de ligeros con puntos de ebullición arriba de los 650°F son:

Conversión, %vol.	81.0
C <sub>6</sub> -400°F gasolina, %vol.	64.1
Butano-butileno, %vol.	18.4
Propano- <u>propileno</u> , %vol.	10.7
Acietes ligeros, %vol.	14.0
C <sub>2</sub> y ligeros, % en peso (incluye H <sub>2</sub> S)	4.4



556

# CRACKING CATALITICO—THE M. W. KELLOGG CO.

FIG. No. 4.93

POLIPROPILENOEspecificaciones:

Tipo: Película

Sp <sub>gr</sub>	0.88	
Resistencia a la ten- sión, 100 psi	M/D	T/D 3-10      2-7.8
Elongación, %	200-700	
Resistencia al impac- to, Kg/cm	2	
Resistencia al desga- rramiento, g/ml	50-1000	
Absorción de Agua, %	.005	
MVTR	.4-1.0	
Índice de Refracción	1.5	

M/D: Dirección de la máquina

T/D: Dirección transversal

MVTR: Velocidad de transmisión de vapor  
húmedo, g/(24 hr.) (100 in<sup>2</sup>) para  
1 ml. de espesor.

g/ml : ( ASTM D1702)



POLIPROPILENO  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	-----	-----	-----	-----	-----
IMPORTACION	37,578	52,059	70,342	68,894	101,750
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	37,578	52,059	70,342	68,894	101,750
CRECIMIENTO C.A. %	10.5	38.5	35.1	(2.0)	47.7
CAPAC. INSTALADA	-----	-----	-----	-----	-----

NOTAS: (1) Existe un Proyecto por: 100,000 T/A. Status Ingeniería  
100,000 T/A. Status Planeación

(2) Productor: Petróleos Mexicanos.

Cuadro 4.43

CUADRO 4.44  
POLIPROPILENO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>CONSUMO</u>								
En la elaboración de:								
fibra	11,220	12,530	14,410	15,850	17,440	19,190	21,110	23,210
resina	105,853	121,315	137,437	155,229	174,100	194,040	215,040	237,090
CONSUMO TOTAL	117,073	133,845	151,847	171,079	191,540	213,230	236,150	260,300
<u>OFERTA</u>								
Producción								
Planta I (100,000 T/A) Morelos	-	-	35,000	80,000	90,000	100,000	100,000	100,000
Planta II (100,000 T/A) Dos Bocas	-	-	-	-	35,000	80,000	90,000	100,000
Planta III (	-	-	-	-	35,000	80,000	90,000	100,000
Producción Total	-	-	35,000	80,000	160,000	260,000	280,000	300,000
Déficit	117,073	133,845	116,847	91,079	31,540	=	=	=
Excedente	-	-	-	-	-	46,770	43,850	39,700

POLIPROPILENOMaterias Primas:

## PROPILENO

## Disponibilidad:

El abastecimiento de este Hidrocarburo no ha sido satisfactorio, razón por la cual solo se ha desarrollado parcialmente el grupo de Productos derivados del Gas Licuado.

Se espera el inicio de su Integración a partir de 1985 cuando entre en operación la Planta I (100,000 T/A) en Morelos, y en 1987 la Planta II (100,000 T/A) en Dos Bocas y la Planta III para la producción de Polipropileno. (Ver cuadros Nos. 4.42 y 4.44).

POLIPROPILENO

## REACCION:

El Polipropileno se produce comercialmente mediante - polimerización a baja temperatura usando catalizador Ziegler.- La polimerización se lleva a cabo en presencia de diluyentes- como Hidrocarburos parafínicos  $C_6$  o  $C_7$ , y a temperaturas que- varían desde la ordinaria hasta  $250^{\circ}F$  y presiones que pueden- variar desde la atmosférica hasta 150 psig. El catalizador co mún es una mezcla de Tetracloruro de Titanio y un Alquil Alu- minato. Sin embargo, es deseable que el alquilo contenga el - mismo número de átomos de Carbono que el monómero; en este ca so debe usarse el Tripropil Aluminio, para la polimerización- del Propileno, los grupos etílicos serían reemplazados por el Propileno y el Etileno sería incorporado al polímero.

### Proceso de Fabricación

El Propileno sin reaccionar se "flashea" de la solución, el catalizador se inactiva mediante la adición de Alcohol o Agua y el Polímero se purifica como en el caso del Polietileno.

Dependiendo del catalizador que se use y de las condiciones de Reacción, el Polipropileno puede fabricarse en la forma Isotáctica, Simdiotáctica o Atáctica. El Polipropileno-Isotáctico es un polímero lineal que tiene un punto de fusión de 349°F.

La cristanilidad del producto comercial normalmente varía de 90 a 98%.

## POLIPROPILENO

Tecnología: PHILLIPS PETROLEUM CO.

Aplicación: Un proceso para producir Polipropileno y copolímeros continuamente a partir de Propileno.

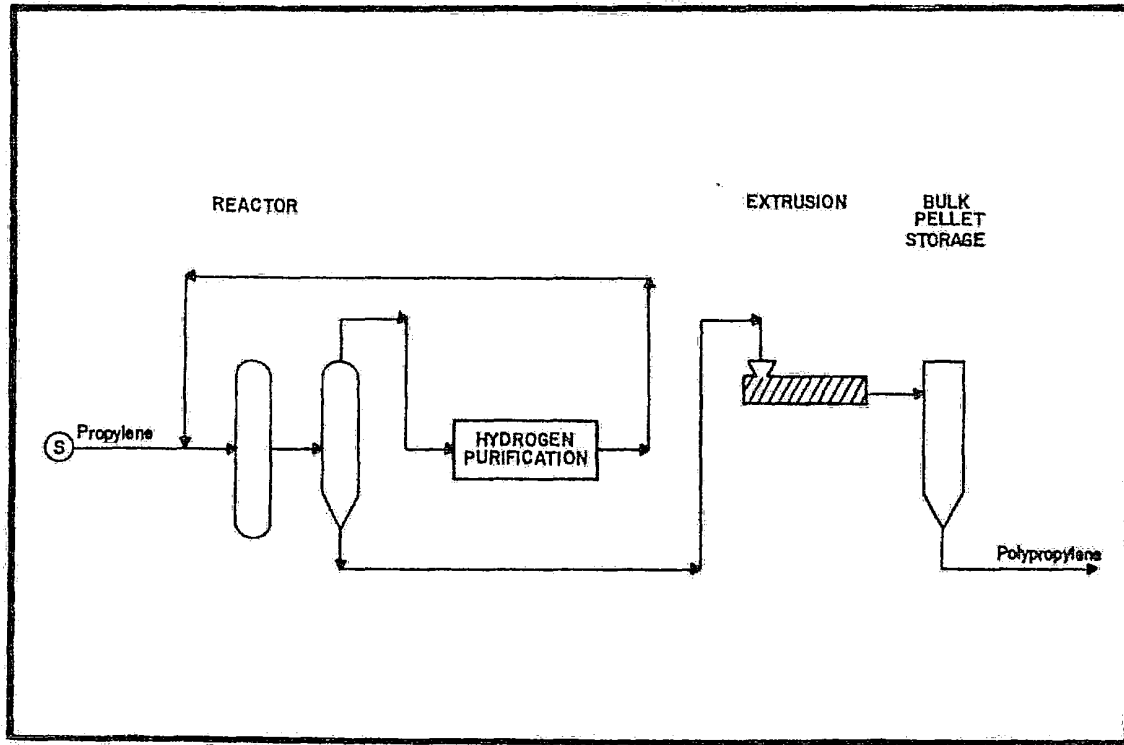
Descripción: El monómero fresco y de recirculación -- son introducidos al reactor con el catalizador. La polimerización ocurre a relativamente bajas temperaturas. El producto -- ya sea homopolímero o copolímero, es drenado al sistema de separación del Hidrocarburo.

Los residuos del catalizador y el polímero soluble -- son eliminados en un sistema único incorporado al proceso.

El producto en forma de polvo es estabilizado, granulado, secado y enviado a almacenamiento.

El proceso es más reciente en sencillez, y por lo tanto los factores de servicio son altos. La eficiencia en Propileno es alta y los costos de mantenimiento bajos.

Los copolímeros grado impacto, al igual que los homopolímeros, llenan aplicaciones en el mercado.



5511

# POLIPROPILENO—PHILLIPS PETROLEUM CO.

FIG. No. 1,100

POLIPROPILENO

Tecnología: MITSUI PETROCHEMICAL IND. LTD.

MONTEDISON. Sp.A.

Aplicación: Un proceso continuo para la manufactura de Homopolímeros y Copolímeros de Propileno con catalizador específico de alto rendimiento.

Descripción: Propileno, Etileno como comonomero y el catalizador son alimentados a los reactores de polimerización conteniendo el Hidrocarburo solvente. Las condiciones típicas de la polimerización son a temperaturas en el rango de 50 a -80°C y presiones de 5 a 15 atm.

La mezcla de polímero es transferida a una centrífuga para separar el solvente. El polímero es entonces secado, estabilizado y extruído a granos.

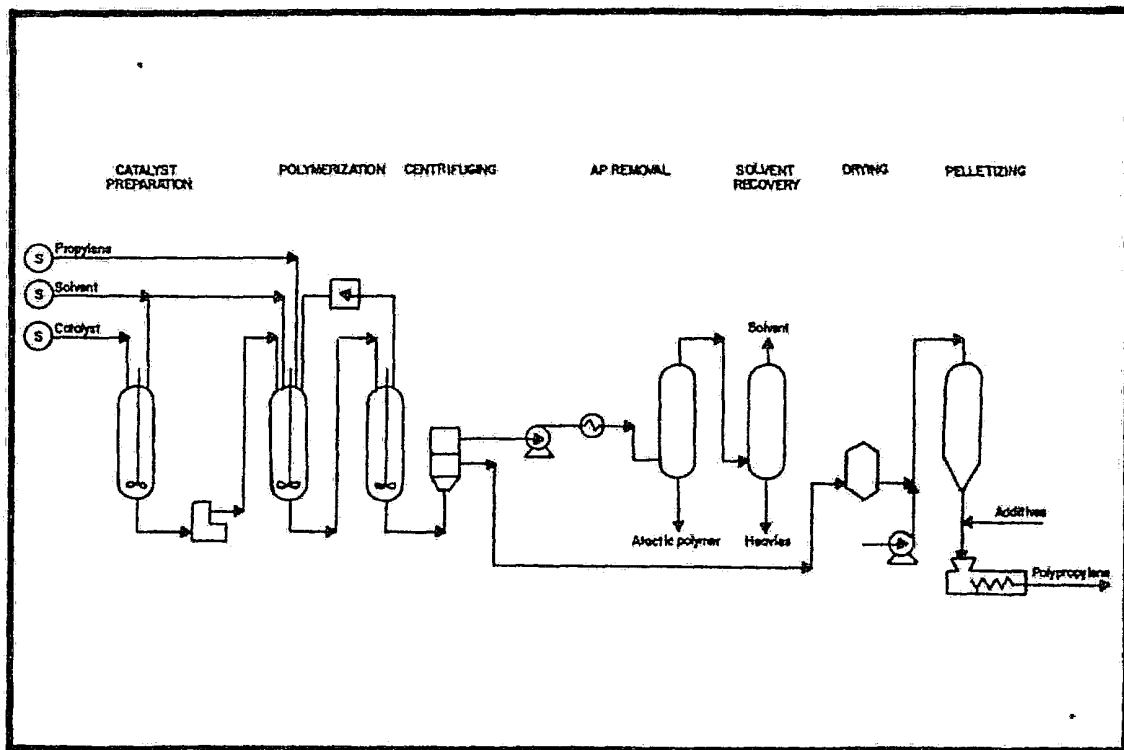
La recuperación del Hidrocarburo solvente separado durante el Proceso y la eliminación de pequeñas cantidades de polímeros atácticos formados en los reactores son llevados a cabo por destilación simple.

Catalizador: El catalizador empleado en la etapa de polimerización produce 300,000 g de polímero/g de Ti y un índice isotáctico de 93-95. El polímero contiene menos de 4 ppm. de Ti.

La eliminación de residuos y la recuperación simplificada del solvente hace posible recuperar aproximadamente 20% del costo de inversión de la planta necesario para un proceso convencional. Mas adelante, recuperaciones considerables en los costos de operación pueden ser obtenidas principalmente -



por los siguientes conceptos: Consumos de monómero, costo para eliminación del catalizador y tratamiento de efluentes, -- costo para la recuperación del solvente y sección de eliminación del polímero atáctico, costo de operación, mantenimiento, etc.



**POLIPROPILENO**-MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES LTD.  
 MONTEDISON S.p.A.

FIG. 1.0, 4.101

POLIPROPILENO

Tecnología: EL PASO POLYOLEFINS CO.

Aplicación: Un proceso para la polimerización de Propileno en una alberca de líquido del monómero por uso de un catalizador soportado de alta eficiencia Ziegler-Natta. Los altos rendimientos del polímero, proporcionado por el nuevo catalizador descarta la necesidad de eliminar residuos del catalizador así como ataque al material por el producto del reactor.

Descripción: El monómero de Propileno líquido purificado junto con el catalizador Ziegler-Natta, Alqui-Aluminio (co-catalizador) e Hidrógeno (utilizado para el control del Peso molecular), son introducidos a un reactor agitado conteniendo Propileno líquido. La reacción de polimerización se lleva a cabo a 130-180°F y 400-600 psig. El homopolímero de Propileno en forma de partículas sale del reactor en una mezcla con Propileno líquido sin reaccionar. La mezcla entra a un tanque Flash donde el monómero es separado y recirculado para ser mezclado con la alimentación.

Los copolímeros Etileno-Propileno son también producidos en este proceso, por introducción de Etileno como un copolímero en el recipiente de Polimerización. Adicionalmente, los copolímeros Etileno-Propileno son producidos por reacción del homopolímero, conteniendo el catalizador activo, con Etileno en un reactor auxiliar.

Con el nuevo catalizador de alta eficiencia, se obtienen rendimientos del Polímero del orden de 5000-7000 lb/lb de catalizador.

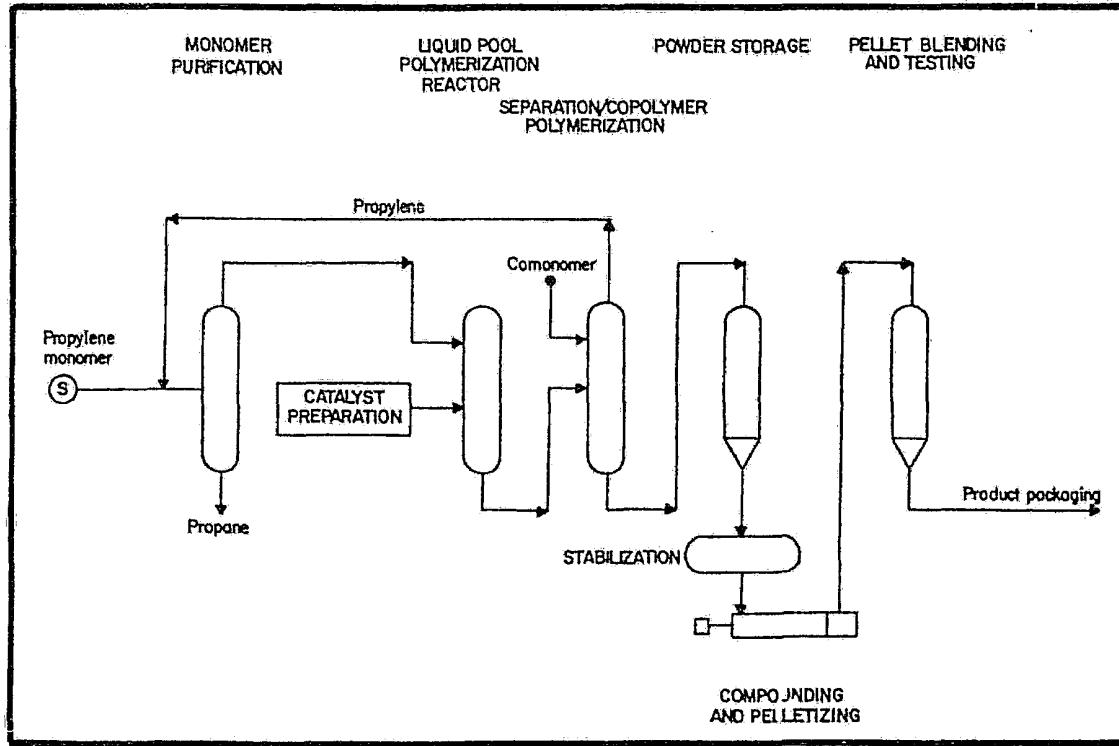
También, el polímero producido con este catalizador contiene 94-95% (heptano insoluble); entonces, la eliminación de los residuos del catalizador y del polímero atáctico no es tan necesaria.

Después del secado para eliminar el monómero residual, el polímero en polvo es compuesto con antioxidantes, y procesado.

El material es entonces extruído, pelletizado y empaclado.

Economía: Se logran ahorros muy significantes en el costo de producción debido a la eliminación del paso de eliminación de residuos, incrementando el rendimiento del monómero, incrementos en velocidad de producción y bajos costos de mantenimiento.

El vapor utilizado es reducido a un 85% y la potencia eléctrica a un 12% cuando comparamos con el proceso convencional de contención líquida.



570

**POLIPROPILENO-EL PASO POLYOLEFING CO.**

FIG. No. 4.102

Servicios Auxiliares

Por 1,000 Kg. de Polipropileno en polvo	
Vapor ( 290 psig.) Kg	1,300*
Vapor ( 43.5 psig.) Kg	1,400*
Agua de enfriamiento, m <sup>3</sup>	200
Electricidad, Kwh	200
Solvente, Kg	30
Alcohol, Kg	10
Agua desmineralizada, m <sup>3</sup>	1
Nitrógeno, m <sup>3</sup>	40

\* Incluye recuperación de Alcohol

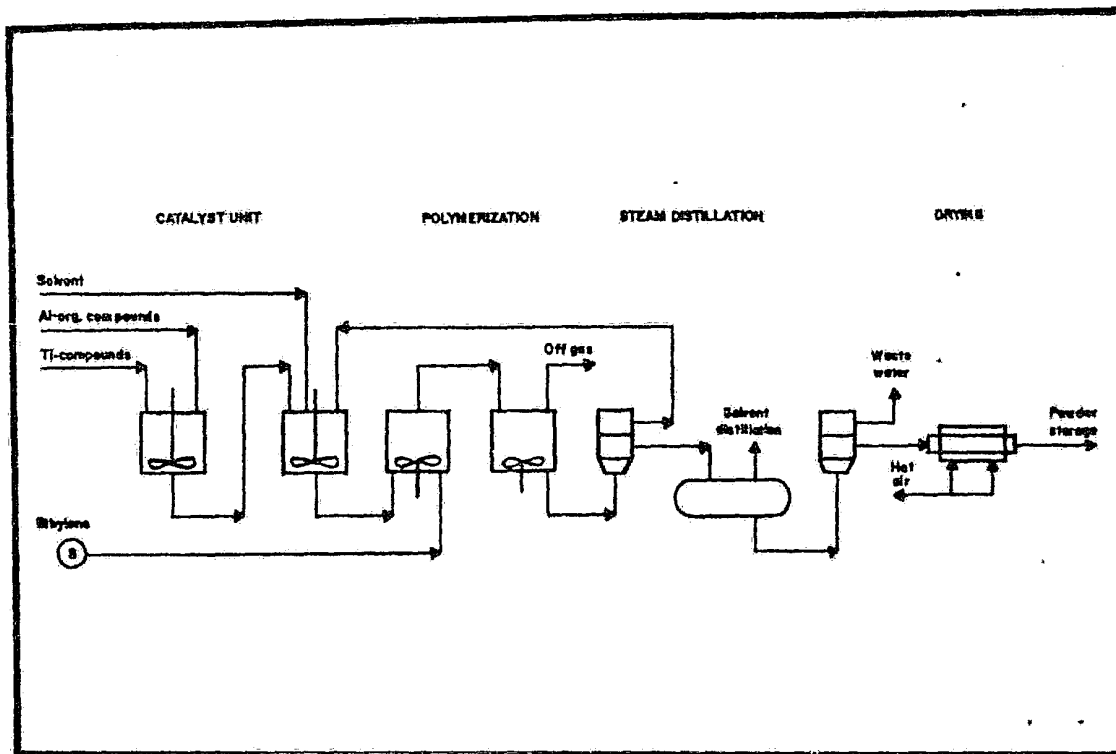
POLIPROPILENO

Tecnología: HOECHST AG.

Aplicación: Un proceso para la manufactura de Polipropileno homo ó copolímeros a partir de Propileno.

Descripción: El Propileno, y si se requiere, Etileno como comonomero son alimentados a los reactores de polimerización conteniendo el catalizador y el activador alquil-aluminio suspendido en el Hidrocarburo diluyente. Presiones arriba de 145 psig. y temperaturas entre 55° y 65°C son aplicadas. El polímero producido es posteriormente tratado con Alcohol para descomposición y extracción del catalizador. La eliminación mecánica de la mayor parte del Hidrocarburo solvente es seguida por tratamiento con vapor para eliminar y recuperar los residuos del solvente. El producto es mecánicamente eliminado del Agua y secado con aire caliente.

El solvente separado durante el proceso es purificado por destilación y los polímeros de bajo peso molecular y de bajo punto de ebullición son eliminados.



**POLIPROPILENO-HOECHST AG**

FIG. No. 4.103



Sistemas Auxiliares

Una planta de 91,000 ton. met. por año.

Vapor	0.5 Kg/Kg Polímero
Electricidad	470-550 Kwh/ton. Polímero
Agua de Enfriamiento	70-100 m <sup>3</sup> /ton Polímero

### POLIPROPILENO

Terminología: NITSUMI TOANSU CHEMICALS, INC.

Aplicación: Un proceso continuo con un catalizador de polimerización con alta actividad utilizando una Técnica Única de Polimerización para la producción de un amplio rango de homopolímeros y copolímeros de Polipropileno.

Descripción: El Propileno y se requiere comonomero de Etileno, solvente, catalizador y el regulador de Peso molecular son alimentados continuamente a los reactores donde casi todo el Propileno y Etileno alimentados son convertidos al Polímero. La temperatura y presión en los reactores están en el rango de 50 a 70°C y 10 Kg/cm<sup>2</sup>G., respectivamente.

La mezcla del Polímero producido es enviada continuamente a la sección de purificación para ser procesado con Alcohol y Agua para la descomposición del catalizador y eliminar los residuos del mismo.

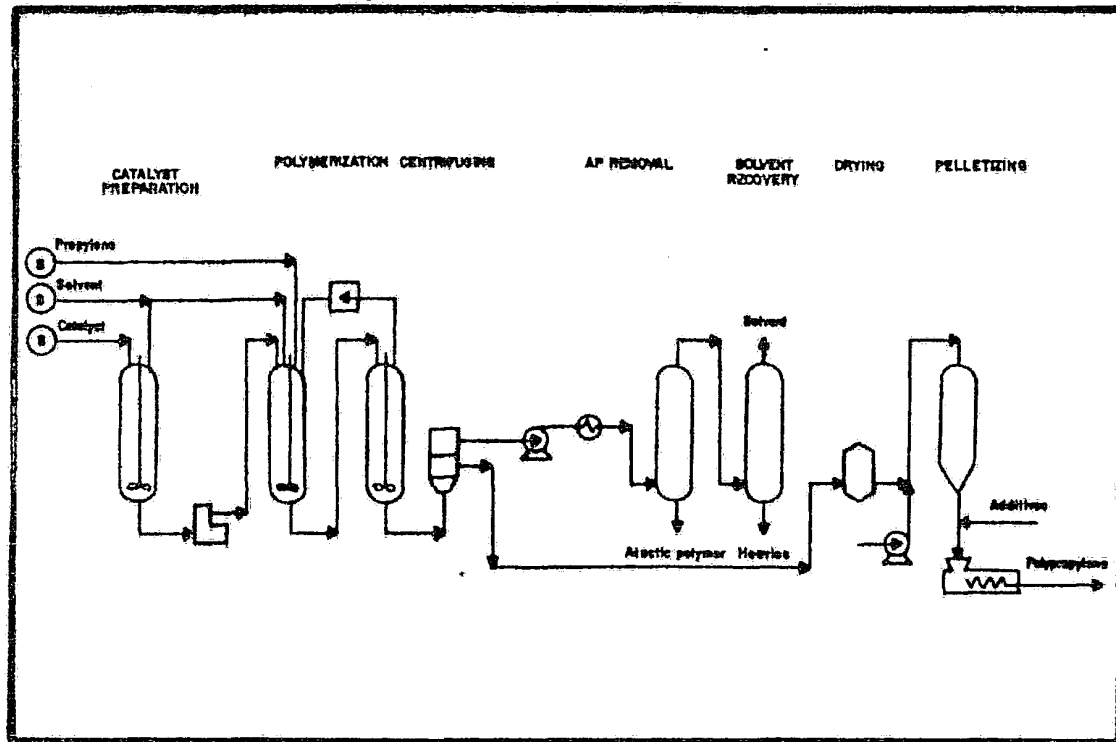
La mezcla del Polímero purificado es entonces enviada a la centrífuga para separar el solvente y el Polímero obtenido es alimentado al secador.

El polvo del Polímero seco es conducido mediante una corriente de aire, a un saco contenedor del polvo, y entonces alimentado al Extruder para después mezclarse con los estabilizadores y aditivos apropiados.

El Polipropileno pelletizado por el Extruder es empacado en bolsas.

El Alcohol y solvente separados durante el proceso son

purificados en Torres Fraccionadoras respectivamente, donde el Polímero atáctico, compuestos de bajo punto de ebullición y residuos del catalizador son separados.



577

**POLIPROPILENO-MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.**

FIG. No. 4.104

Sistemas Auxiliares

Por 1,000 Kg. de Homopolímero de Propileno  
(1,045 Kg. de Propileno)

Vapor, Ton.	2.6
Energía Eléctrica, Kwh.	520
Agua de Enfriamiento (30°C)	300
Agua Deionizada, Ton.	1.2
Nitrógeno, Nm <sup>3</sup>	40
Catalizador de Titanio, Kg	0.4
Solvente, Kg	8
Alcohol, Kg	0.5

## POLIPROPILENO

Tecnología: SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.

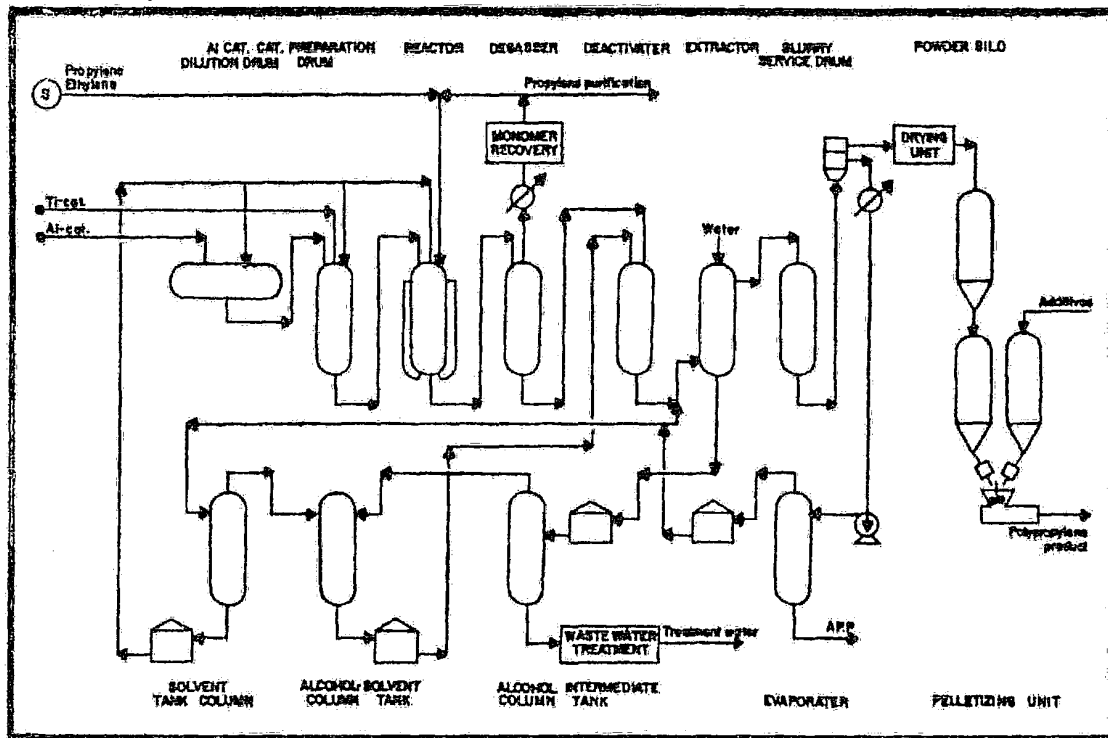
Aplicación: Producción de Homopolímeros y Copolímeros de Propileno.

Descripción: El Propileno y, si se requiere, Etileno como comonomero son alimentados al reactor de Polimerización conteniendo un Hidrocarburo solvente. La polimerización procede por ayuda de un sistema catalítico. La mezcla de Polímero es tratada con Alcohol para la descomposición del catalizador y transferirla a una centrifuga para separar el Polímero y el solvente.

El Polímero es secado, tratado con un estabilizador y extruído a granos. Los Polímeros atácticos en el solvente son separados, y el solvente es recuperado y destilado para reuso.

Característica: El proceso es simplificado por la ayuda del catalizador de alta actividad.

Sistemas de Recuperación de Energía son incorporados en el proceso. Productos de alta calidad y un amplio rango de grados son obtenidos por el Proceso.



POLIPROPILENO-SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.

FIG. No. 4.105

Sistemas Auxiliares

Por Ton. de block de Copolímero.

Vapor

1.8 ton.

Energía Eléctrica

600 Kwh



BUTADIENOEspecificaciones:

Material	Especificación
1,3-Butadieno, % peso, min	98.0
Trazas de impurezas, ppm	
Acetilenos	500
C <sub>5</sub> 's	500
Butadieno Dímero	2000
Materiales no volátiles	1000
Peróxidos	10
Sulfuros como H <sub>2</sub> S	10
Carbonilos	50
Inhibidor (Terbutil-Catecol)	100

<u>BUTADIENO</u> (TONELADAS)					
	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	23,321	18,311	17,333	17,047	12,261
IMPORTACION	18,574	39,651	34,364	54,820	54,976
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	41,895	57,962	51,697	71,867	67,237
CRECIMIENTO C.A. %	(9)	38.3	(10.8)	39.0	(5.4)
CAPAC. INSTALADA	55,000	55,000	55,000	55,000	55,000

NOTAS: (1) Existe un Proyecto por 100,000 T/A.

(2) Los cifras de capacidad instalada se refieren a capacidad nominal.

(3) Productor: EMEX.

Cuadro 4.45

CUADRO 4.46  
 BUTADIENO  
 CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
copolímero estireno-butadieno (hule SBR)	51,205	56,737	63,228	69,708	76,757	84,553	93,183	102,744
copolímero estireno-butadieno (látex SBR)	4,496	5,036	5,640	6,204	6,824	7,508	8,256	9,064
hule nitrilo	1,069	1,444	1,818	1,925	2,032	2,139	2,139	2,513
hule polibutadieno	21,912	28,801	35,464	37,840	39,600	41,360	47,520	53,680
resinas ABS	1,670	2,062	3,733	3,990	4,254	4,522	4,794	5,068
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>80,352</b>	<b>94,080</b>	<b>109,983</b>	<b>119,667</b>	<b>129,467</b>	<b>140,062</b>	<b>155,892</b>	<b>173,089</b>
<b>OFERTA</b>								
Producción								
Planta I (55,000 T/A) Hadero	42,000	42,000	42,000	42,000	42,000	42,000	42,000	42,000
Planta II (100,000 T/A) Morelos	-	-	-	70,000	80,000	90,000	100,000	100,000
Planta III (100,000 T/A)	-	-	-	-	70,000	80,000	90,000	100,000
<b>Producción Total</b>	<b>42,000</b>	<b>42,000</b>	<b>42,000</b>	<b>112,000</b>	<b>192,000</b>	<b>212,000</b>	<b>232,000</b>	<b>242,000</b>
<b>Déficit</b>	<b>38,352</b>	<b>52,080</b>	<b>67,983</b>	<b>7,667</b>	-	-	-	-
<b>Excedente</b>	-	-	-	-	<b>62,533</b>	<b>71,918</b>	<b>76,108</b>	<b>68,911</b>

BUTADIENO

Materias Primas:

GAS LIQUADO

Disponibilidad:

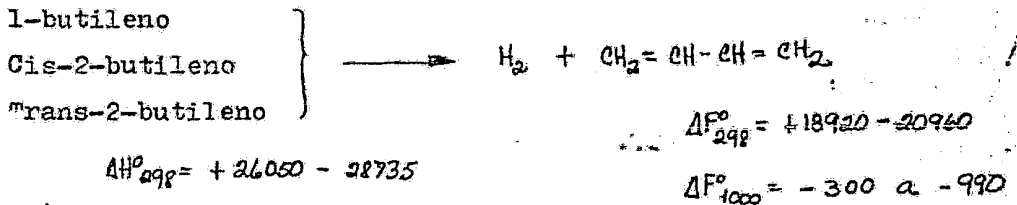
Ver cuadro N<sup>o</sup>. 15A

BUTADIENO

## REACCION:

1) A partir de Butilenos.

Las reacciones son las siguientes:



Desde el punto de vista de equilibrio Termodinámico, hay poca diferencia entre los 3 Butilenos normales, y generalmente se usa una mezcla para la fabricación de Butadieno. La reacción es intensamente endotérmica y el rendimiento se favorece por baja presión y elevada temperatura.

Además del Butadieno 1-3, se encuentran presentes también los compuestos relativamente inestables 1,2 Butadieno o Metilaleno. Sin embargo, la energía libre de formación del 1,2-Butadieno es aproximadamente de 10,000 cal/mol mayor que la del 1,3-Butadieno. Por lo anterior, la formación del 1,2-Butadieno, por lo general, no se toma en cuenta en los cálculos termodinámicos debido a que está presente en pequeñas cantidades.

En la práctica, la temperatura de Deshidrogenación debe controlarse cuidadosamente. Debajo de los 1,100°F el equilibrio es tan desfavorable que sólo se logra una pequeña conversión. Sin embargo, cerca de los 1250°F, hay un excesivo cracking de los Hidrocarburos C<sub>4</sub> y puede presentarse una polime-

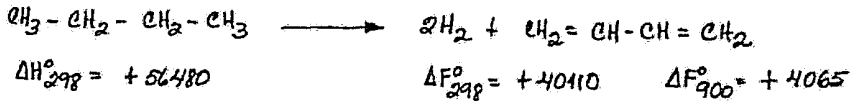
### Irización del Butadieno.

La reacción se favorece por el uso de un agente catalítico. Si bien el Aluminio y el Cromo es el mejor catalizador para la deshidrogenación de convertir Parafinas a Olefinas, - este catalizador no puede usarse en presencia de cantidades - considerables de vapor de Agua.

El catalizador original usado en las Plantas en tiempo de Guerra, estaba formado de 72.4% de  $MgO$ , 18.4% de  $Fe_2O_3$ , 4.6% de  $CuO$  y 4.6% de  $K_2O$ . Este catalizador doblaba aproximadamente la conversión a  $1200^{\circ}F$  y aumentaba la selectividad de 65 a 85%. El Oxido de Hierro era el ingrediente activo, la Magnesita servía como soporte, el Potasio era un promotor y el Cobre un estabilizador que ayudaba a evitar la volatilización - del catalizador. Sin embargo, la principal desventaja del catalizador fué que requería regeneración con corriente de vapor de Agua después de 1 a 2 hrs. de operación.

Por esta razón, el catalizador original ha sido reemplazado por otro patentado por la SHELL Development Co., que consiste principalmente de  $Fe_2O_3$  que contiene 5% de  $Cr_2O_3$  y - promovido por un 2-5% de  $K_2O$ . Este catalizador también debe - regenerarse con vapor de Agua por un espacio aproximado de -- 1 hr en cada período de 24 hrs. de operación, esto, sin embargo, representa una gran mejora sobre el catalizador original. - Además, la Dow Chemical Co. ha desarrollado un catalizador a base de un Fosfato de Calcio y Níquel que se dice tiene mayor selectividad que los otros catalizadores; sin embargo el catalizador de la Dow es más caro, y las Plantas existentes deberían modificarse para su uso ya que debe ser regenerado con Aire.

2) A partir de n-butano.



La reacción es poco favorable a una temperatura de  $900^{\circ}$  K, la cual se acerca al límite superior de las temperaturas usadas comercialmente. Sin embargo, el rendimiento de Butadieno puede incrementarse operando a presiones reducidas. La Fig. No. 4.106 muestra el equilibrio entre los Hidrocarburos  $\text{C}_4$  normales a una presión de 5 plg. de Hg. Nótese que la composición de equilibrio del Butadieno es mayor al 50% a una temperatura de  $1200^{\circ}$  F.

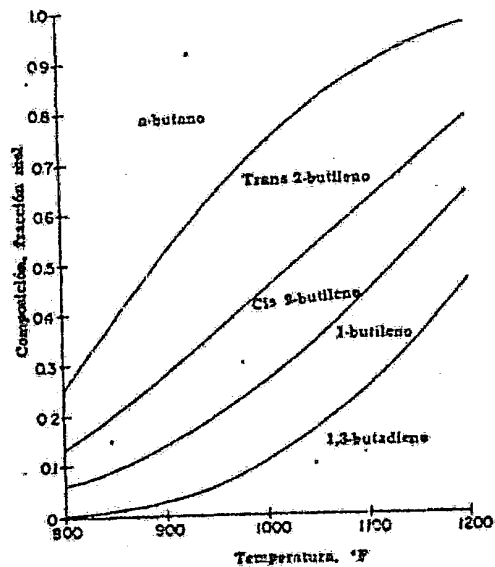


FIG No. 4.106 Equilibrio entre los hidrocarburos C<sub>4</sub> normales.

Componente (% en peso)	Alimento Inicial	Total alimentado, Inicial + Recirculación	Eficiencia del reactor	Gas com- bustible	Butadieno producido	No recir- parado
Hidrógeno			1.1	5.5		
Metano			1.3	6.5		
Etileno			0.8	4.0		
Etano			0.8	4.0		
Propileno			1.4	6.9		
Propano			0.7	3.4		
Isobutano	1.5	3.9	3.6			
Isobutilenos		5.8	6.9	0.5		
n-Butileno		24.7	25.0	0.5	1.0	
n-Butano	98.5	64.3	44.7	1.0		
Butadieno		0.3	11.8	0.5	56.7	
C <sub>2</sub>			0.2	1.5		
Coque			1.5			6.5
Otros			0.3			1.5
<b>Total</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>34.3</b>	<b>57.7</b>	<b>8.0</b>
Selectividad del butadieno a partir del n-butano consumido						
% en peso			59.9		57.6	
% mol			64.3		61.9	

Tabla No. 4.9 Deshidrogenación de n-bútano para maximizar la producción de butadieno.



### Procesos de Fabricación/Separación.

En la fabricación comercial del Butadieno a partir de los Butilenos, la mezcla de estos últimos a una presión aproximada de 10 .sig. se precalienta a 1000°F, y se mezcla con vapor de Agua a razón de 10 a 20 moles de vapor de Agua por mol de Butileno y se envía al convertidor catalítico de Lecho fijo a una temperatura entre 1150 a 1250°F. La relación indicada de vapor de Agua favorece la deshidrogenación reduciendo la presión parcial del Butileno y mantiene al catalizador libre reaccionando químicamente con el Carbón que llega a depositarse como resultado del cracking. El Espacio-Velocidad que comúnmente se emplea es de 200 a 300 pies<sup>3</sup>/(hr)(pie<sup>3</sup> de catalizador).

Los gases de salida del convertidor se enfrían rápidamente a 900°F mediante inyección directa de vapor o Agua, pasan a través de una caldera de recuperación de calor y se enfría posteriormente en una Torre rociadora de Aceite seguida de una Torre de Agua, comprimiéndose posteriormente para separar una fracción líquida que contiene la mayoría de los C<sub>4+</sub> y una fracción gaseosa que contiene el Hidrógeno y los Hidrocarburos Ligeros producidos en las reacciones secundarias. La fracción gaseosa se lava con Nafta para recuperar C<sub>4</sub>, usándose el Hidrógeno como combustible.

El líquido se fracciona para producir una corriente que contenga Butadieno crudo cuya composición sea de 18% de Butadieno y 65% de Butilenos Normales. Comercialmente, el rendimiento de Butadieno a partir de Butilenos es del 20 al 25% por peso.

### Separación de Butadieno.

Los procesos que han sido usados comercialmente en la separación del Butadieno incluyen la Destilación azotrópica - con Amoníaco, destilación extractiva con Furfural y la absorción en licores cuprosos en forma de complejos de Butadieno.

En la construcción actual de unidades, el proceso más favorable para la separación del Butadieno es la destilación-extractiva usando Furfural. Como se puede observar en la Tabla No. 4.10 , este proceso se basa en el cambio de la volatilidad relativa de los Hidrocarburos  $C_4$  cuando están presentes - como una solución en el Furfural.

Tabla No. 4.10

Volatilidades Relativas de los Hidrocarburos  $C_4$ .

Orden Normal, Volatilidad Decreciente	En Solución de Furfural
Isobutano	Isobutano
Isobutileno	n-Butano
1-Butileno	Isobutil no
Butadieno	1-Butileno
n-Butano	2-Butileno trans
2-Butileno trans	2-Butileno cis
2-Butileno Cis	Butadieno

Un Diagrama típico se muestra en la Fig. No.4.107 La fracción  $C_4$  purificada se manda primero a la Torre de Butileno donde la mayoría de los 2-Butlenos se eliminan en los Fondos.- Las cabezas de esta Torre consisten principalmente de Butadieno, 1-Butileno y cualquier cantidad de n-butano o Isobutano que pueda estar presente en la alimentación.

Esta fracción de Butadieno se introduce a la mitad de la Torre de solvente de Butadieno, introduciéndose al Furfural cerca de la parte superior de la Torre a una temperatura de  $140^{\circ}$  F y sale del fondo de la Torre a cerca de  $350^{\circ}$  F. La Torre contiene alrededor de 100 platos y puede manejar una gran carga térmica puesto que la alimentación de Furfural es del orden 10 a 20 veces la cantidad de  $C_4$  alimentada. Los Destilados consisten principalmente de 1-Butileno que se recicla al horno de cracking, y los fondos están formados de una solución de Butadieno y Furfural que se separan en un fraccionador de 20 platos. La principal ventaja del proceso es la baja eficiencia térmica que resulta del uso de una cantidad

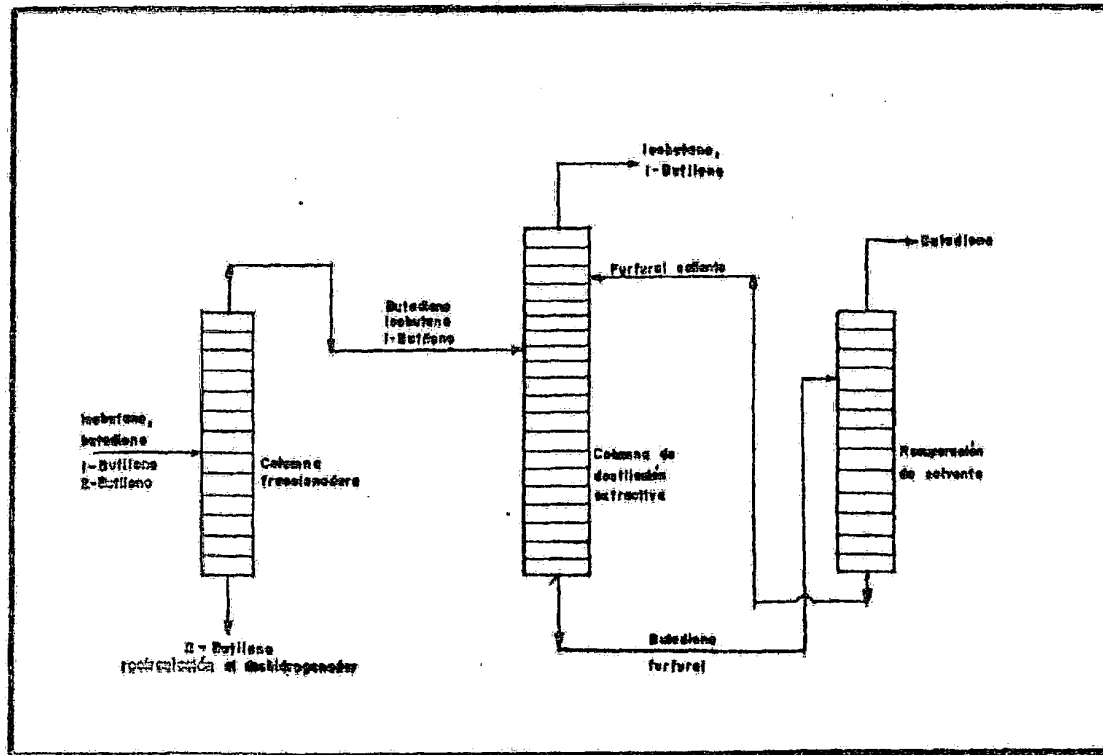


Fig. No.4.07 Destilación extractiva del Butadieno con Furfural.

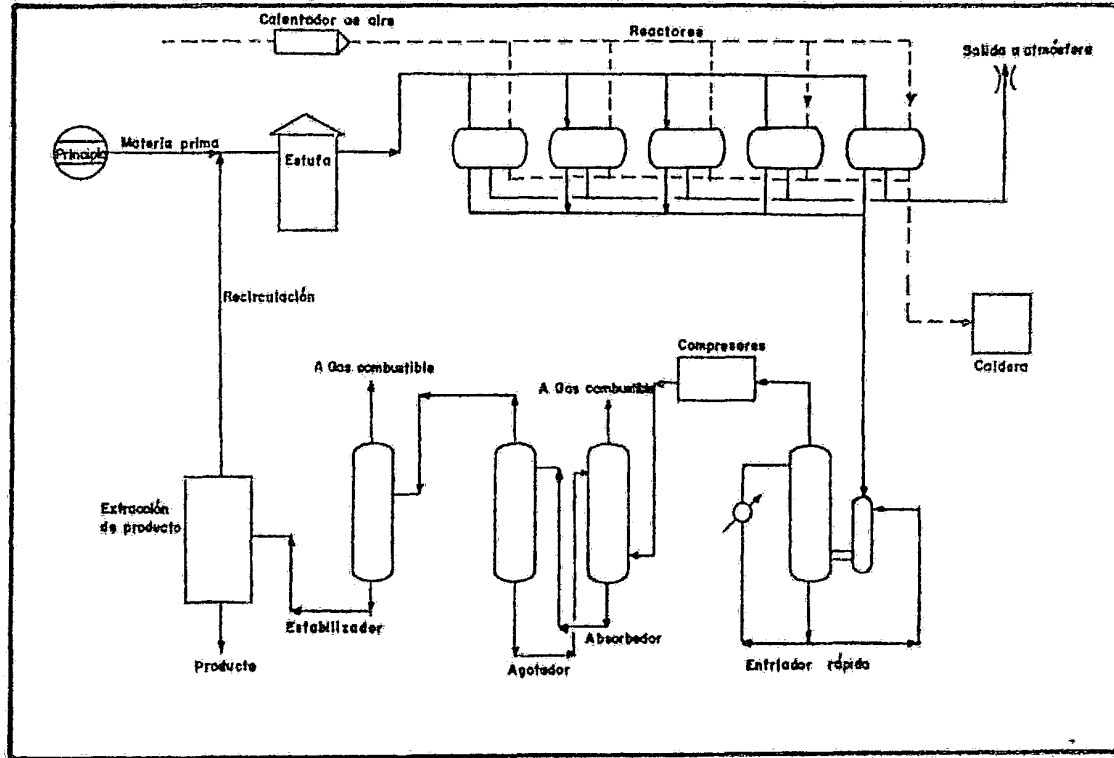


Fig. No.4.108 Proceso Houdry para la producción de Butadieno.

de solvente en la Torre de Butadieno.

Proceso a partir de Butano.

El proceso en general consiste en pasar el n-butano sobre un catalizador para deshidrogenarlo a n-butilenos, seguido por una separación y recirculación de la fracción  $C_4$  para convertir los n-butilenos a butadieno.

El proceso más usado para la producción de Butadieno a partir de n-butano es el proceso Houdry que se ilustra en la Fig. No. 4.10B.

La característica fundamental de este proceso es la deshidrogenación adiabática en la cual el calor de reacción durante el ciclo de deshidrogenación se suministra quemando el coque depositado durante esta operación. El n-butano se precalienta de 1000 a 12000°F y se pasa a través de un reactor revestido con ladrillo refractario que contiene un lecho fijo de catalizador de Óxido de Aluminio y Cromo en forma de perdigones, el contenido de  $Cr_2O_3$  es alrededor de 18%.

La presión absoluta en el reactor es de 5 a 7 plg. de Hg; el catalizador activo se mezcla con un volumen aproximado de 2:1 con Alúmina para aumentar la capacidad calorífica de los reactores y permitir un mayor ciclo de operación. Cada reactor interviene en los siguientes ciclos: (a) Producción de 5 a 15 min; (b) Purga por 1 a 3 min; (c) Regeneración por soplado de Aire caliente por 5 a 15 min; (d) Evacuación por 1 a 3 min. con un tren de 5 reactores, dos están en producción continuamente, dos en regeneración y uno en la operación de purgado, evacuación y cambio de válvulas. La vida del catalizador ha sido de 18 meses con Reactores en operación comercial.

Los gases de salida de los reactores se enfrían en -- una Torre de enfriamiento rápido mediante contacto directo -- con Aceite recirculante. Luego los gases se comprimen, se enfrían, y la fracción  $C_4$  se separa. Por medios convencionales de absorción y destilación. Si no hay demanda para estos gases, los Butilenos se recirculan junto con el n-butano no convertido. La Tabla No. 4.9 de composiciones típicas para la -- recirculación total de  $C_4$  para maximizar la producción de Butadieno.

TOLUENO

## Especificaciones:

## 1) Especificación estándar para Tolueno grado Industrial.

Propiedad	Especificación
Sg. 15.56/15.56°C	0.864-0.874
20/20°C	0.860-0.870
Color	No más oscuro que 20 sobre escala Pt-Co
Rango de Destilación (a 760 mmHg)	Destilación Total no ma yor de 2°C a partir del punto inicial de ebulli ción al punto de secado incluyendo la temperatu ra de 110.6°C
Olor	Olor característico de Hidrocarburo Aromático.
Agua	No la suficiente para - mostrar turbidez a 20°C
Acidez	No mayor a 0.005% en pe so equivalente a 0.0047 mg KOH (0.0334 mg NaOH); no evidencia de acidez.
Compuestos de Azufre	Libre de H <sub>2</sub> S y SO <sub>2</sub>



TOLUENO  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	116,319	123,788	107,896	124,884	131,628
IMPORTACION	13,499	24,208	40,736	36,661	22,828
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	129,818	147,996	148,632	161,545	154,456
CRECIMIENTO C.A. %	(8)	14.0	0.4	8.7	4.4
CAPAC. INSTALADA	118,500	118,500	100,000	100,000	100,000

NOTAS: (1) Proyectos por: 371,000 T/A Status: Construcción  
371,000 T/A Status: Planeación.

(2) Incluye Tolueno de origen Petroquímico

(3) Las cifras de capacidad instalada se refieren a capacidad nominal.

(4) Proveedor: PEMEX.

Cuadro 4.47

. CUADRO 7.48  
TOLUENO  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
benceno (Hydral)	167,100	186,250	205,400	212,350	304,700	316,900	329,100	341,300
diisocianato de toluileno (TDI)(2)	-	-	-	10,123	12,232	14,407	16,745	19,264
dodeciltolueno	12,893	25,255	29,861	31,982	34,103	40,466	48,647	53,192
xileno	99,981	112,478	124,976	212,459	224,957	237,454	249,952	249,952
como solvente y otros usos	105,277	114,330	124,762	137,740	145,520	157,160	169,740	183,320
CONSUMO TOTAL	385,251	438,313	484,999	601,654	721,512	766,387	814,184	847,028
<b>OFERTA</b>								
Producción								
Complejo de Aromáticos I Minatitlán	130,000	130,000	130,000	130,000	130,000	130,000	130,000	130,000
Complejo de Aromáticos II La Cangrejera	296,800	333,900	371,000	371,000	371,000	371,000	371,000	371,000
Complejo de Aromáticos III La Laguna del Ostión	-	-	-	259,700	296,800	333,900	371,000	371,000
PRODUCCION TOTAL	426,800	463,900	501,000	760,700	797,800	834,900	872,000	872,000
Déficit	-	-	-	-	-	-	-	-
Excedente	41,549	25,587	16,001	159,046	76,288	68,513	57,816	24,972

600

TOIUFIO

Materias Primas:

GASOLINA

Disponibilidad:

Ver cuadro No. 15A

TOLUENO

REACCION/SEPARACION

Ver recuperación y purificación de Aromáticos.

AROMATICOS

(PROCESO DE AROMATIZACION)

Ref: Tolueno

**Tecnología:** INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.

**Aplicación:** Proceso catalítico para incrementar rendimientos y calidad de aromáticos.

**Carga:** Varios tipos de alimentación pueden ser empleados:

- Ligeros (TBP 60-110°C) para la producción principalmente de Benceno.
- Pesados (TBP 115-170°C) para la producción de mezclas de Xilenos y Benceno.
- Amplio rango (TBP 70-155°C) para la producción de Benceno y Aromáticos C<sub>8+</sub>

Nafta de Hidrocracking

Gasolina de cracking de vapor o Fcc (cracking catalítico fluido).

**Catalizador:** El uso de promotores específicos permite un incremento en la selectividad y mejoramiento en la estabilidad del catalizador.

**Descripción:** Las características principales de la unidad de Aromatización son: Regeneración continua del catalizador. Estática de regeneración continua proporciona una elevada regenerabilidad y resistencia al desgaste del catalizador.

El catalizador fresco es alimentado a la parte supe -

rior del primer reactor, circulando continuamente a través -- de todos los reactores, separado del gas producido en el tanque agitado y regenerándose de forma intermitente en el regenerador de lecho fijo. La secuencia completa es programada en un tiempo real por computadora.

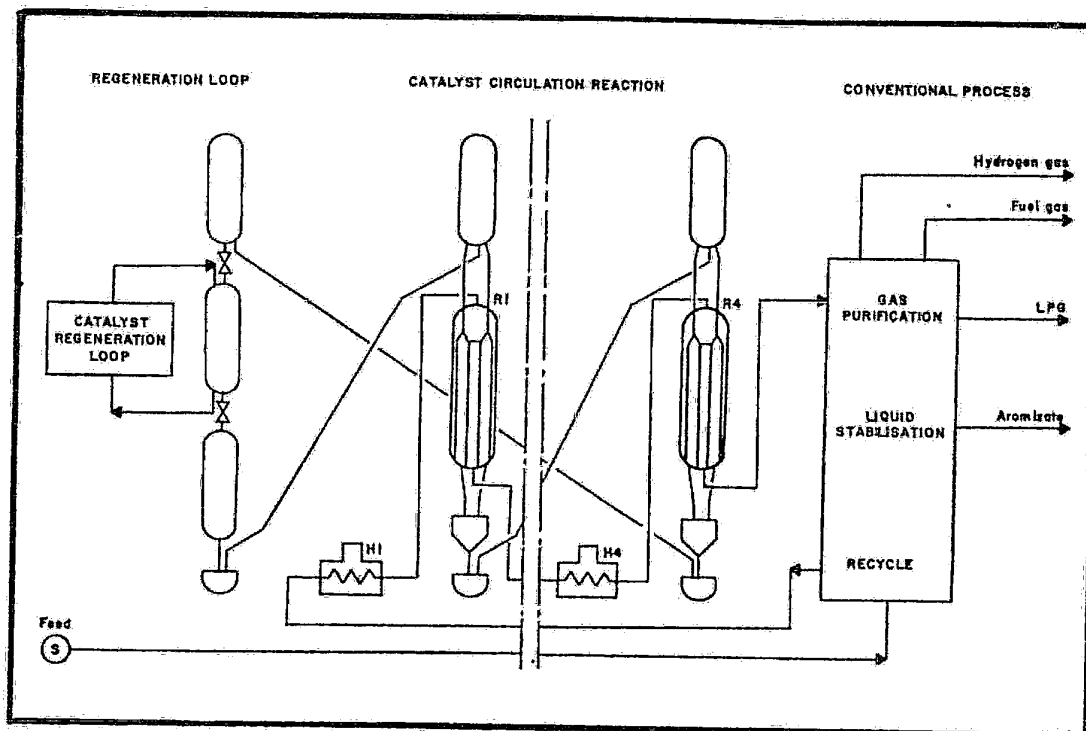
Sistema de purificación del gas recirculado. Sistema de absorción incluyendo enfriador o chiller el cual permite:

- a) Mejoramiento de la calidad del gas recirculado y - reducción de la potencia del compresor.
- b) Mejoramiento en general de la recuperación de Aromáticos.

Tratamientos de corrientes: Los Xilenos puros son ais lados por simple destilación, el Tolueno puede ser alimentado directamente a la unidad de Hidroalquilación sin pasar por extracción líquido líquido y el Benceno puede ser separado -- por destilación extractiva.

## Rendimientos:

Grado	A	B	C
TBP Puntos de corte °C	60-110	115-170	70-150
H <sub>2</sub> % peso	2.6	3.1	3.1
Aromáticos:			
Benceno	15	2.3	6.2
Tolueno	24.9	17.7	24.6
Aromáticos C <sub>8</sub>	13.3	33.4	26.9
Aromáticos C <sub>9</sub>	2.2	17.7	9.3



808

**AROMATICOS - INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**

FIG. No. 4.109



Servicios Auxiliares

Capacidad: 952,000 Ton/año.

Combustible	10.1 ton/año
Vapor (AP)	- 20.1 ton/año
Electricidad	1,300 Kwh
Agua de enfriamiento	1,200 m <sup>3</sup> /h

607

PENTAERITRITOL

Especificaciones:

Grados: Técnico: 85-90% ; Grado puro: 98-99% min

Punto de fusión            260°C

Sp<sub>gr</sub>                            1.395

Solubilidad g/100 g H<sub>2</sub>O:

    a 25°C                    7.1

          55°C                19.3

          97°C                76.6

g/100 g Etilenglicol:

          100°C               12.9

Clicerol:

          100°C               10.3

CUADRO 4.43  
 PENTAERITRITOL  
 CONSUMO Y PROGRAMAS DE PRODUCCION  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>CONSUMO EN LA ELABORACION DE :</u>								
resinas alifáticas	3,990	4,325	4,708	5,065	5,446	5,851	6,283	6,743
Capacidad instalada	-	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
Capacidad adicional	-	-	-	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Producción	-	3,500	4,000	5,065	5,446	5,851	6,283	6,743
Déficit	3,990	825	708	-	-	-	-	-

PENTAERITRITOLMaterias Primas:

## FORMALDEHIDO

## Disponibilidad:

La estructura productiva del Formaldehído no ha sido satisfactoria ya que durante los años de 1980 y 1981 se ha tenido que recurrir a su importación.

Se espera el inicio de su Integración para 1984, cuando entre en operación la Planta de 5,000 T/A por parte de la Empresa Formopenta y derivados S.A. para la producción de Pentaeritritol (Ver cuadros Nos. 4.4 y 4.5)

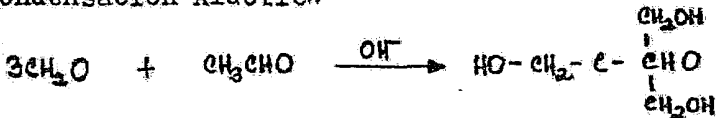
PENTAERITRITOL

Tecnología: JOSSEF WEISSNER GMBH.

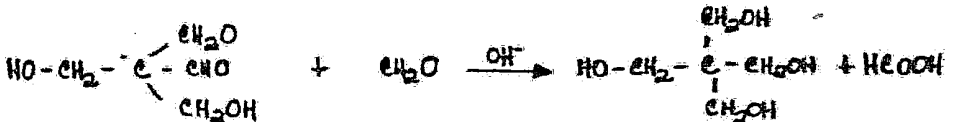
Aplicación: Un proceso para la preparación continua de Pentaeritritol a partir de Acetaldehído y Formaldehído en la presencia de Sodio o Hidróxido de Calcio.

Descripción: La preparación de Pentaeritritol ocurre en 2 etapas del Proceso:

Condensación Aldólica



Reacción de Cannizzaro

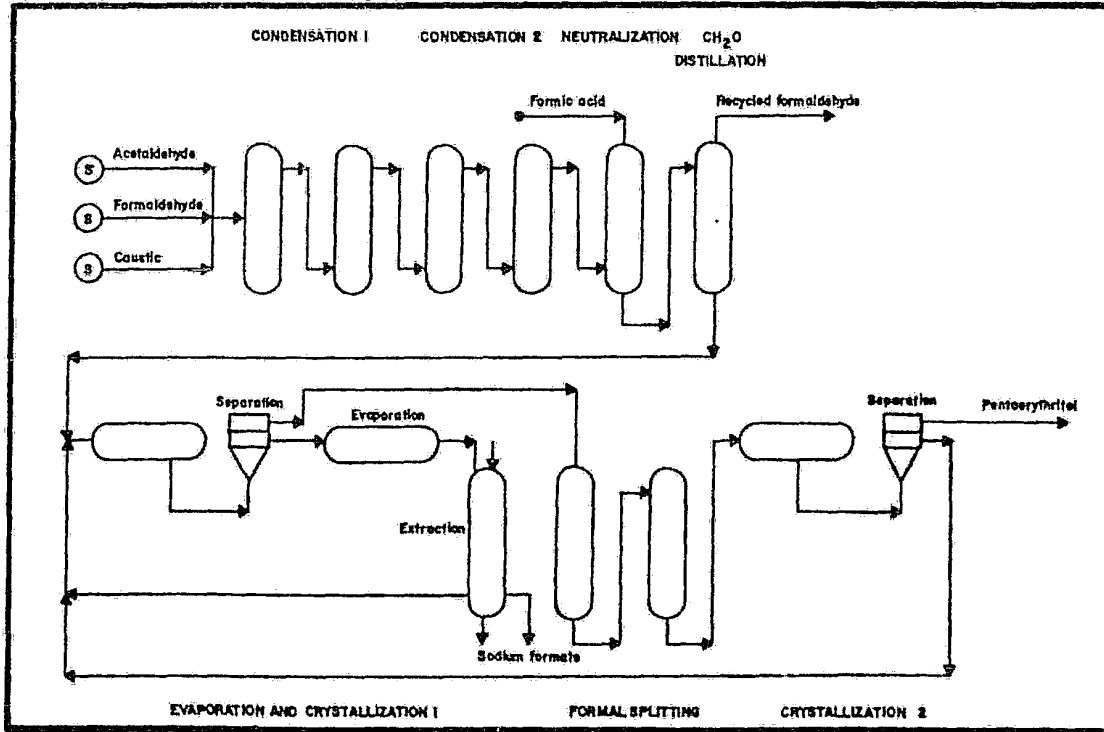


En este proceso, ambas reacciones son llevadas a cabo en reactores separados lo cual reduce sustancialmente la formación de subproductos indeseados. Las materias primas, Acetaldehído y Formaldehído y NaOH en solución lechada de cal, están en circulación o en el interior de los reactores para efectuar la condensación Aldólica. Después de un tiempo de Reacción de finido, la solución pasa a una zona de moderación en la cual la formación de Pentaeritritol es completada por la Reacción de Cannizzaro. La reacción es parada con ácido Fórmico y el vapor de Formaldehído en exceso es separado bajo presión y recirculado.

La solución libre de Formaldehído es evaporada como requerimiento para la cristalización en una unidad continua de multietapas y el Pentaeritritol crudo es cristalizado con

tinuamente en un equipo de cristalización de multietapas y en  
tonces separado.

Rendimientos: El Rendimiento de Pentaeritritol refe-  
rido al Acetaldehído es aproximadamente 80 %.



212

**PENTAERITRITOL - JOSEF MEISSNER GMBH**

FIG. No. 4.110

Sistemas Auxiliares

Por Ton. métrica de Pentaeritritol.

Vapor (10 BAR), tons.	15
Vapor (20 BAR), para separación, ton:	1.4
Energía Eléctrica, Kwh	450
Agua de Enfriamiento (25°C), m <sup>3</sup>	470
Agua Fría (5°C), m <sup>3</sup>	60



FORMALDEHIDOEspecificaciones:

	Grados		Método ASTM
Formaldehido, % peso	37	44	D 2194
Metanol, % peso	5-8	6-7	D 2300
Acidez, % peso (max) a.	.03	.03	D 2379
Fe, ppm (max)	1	0.5	D 2087
Color, APHA (max)	10	10	D 1209
Turbidez, ppm (max)	10	-	
Cenizas, ppm (max)	40	-	

a. Como % peso de Acido Formico

Especificaciones de Formaldehido comercial en soluciones de Alcohol.

	Metanol	n-butanol	2-Metil-1 propanol
Alcohol, %	35	53	52
HCHO, %	55	40	40
H <sub>2</sub> O, %	10	7	8
bp, °C	102	107	104

FORMALDEHIDO 37%  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	42,400	43,868	56,324	74,260	75,222
II. PORTACION	-----	-----	-----	156.0	21
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	42,400	43,868	56,324	74,416	75,243
CRECIMIENTO C.A. %	7.0	3.5	28.4	32.1	1.1
CAPAC. INSTALADA	68,600	73,600	73,600	88,565	88,565

NOTAS: (1) Existen Proyectos de Ampliación por 10,000 T/A.

Cuadro 4.50

CUADRO 4.51  
 FORMALDEHIDO  
 CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Consumo en la elaboración de:								
resinas urea-formaldehído	47,651	51,590	56,130	59,498	63,068	66,852	70,851	75,114
resinas melamina-formaldehído	6,448	7,085	7,798	8,424	9,094	9,828	10,606	11,459
resinas fenólicas	14,323	15,830	17,618	19,340	21,228	23,301	25,577	28,075
paraformaldehído	1,255	1,464	1,673	1,882	2,091	2,300	2,529	2,782
pentaeritritol	-	11,130	12,720	16,107	17,318	18,606	19,980	21,443
hexametilentetramina	6,022	6,655	7,407	8,130	8,924	9,794	10,750	11,800
diisocianato de difenilmetano	-	2,100	2,400	2,700	3,000	3,513	4,050	4,200
Proyección de la demanda	75,699	95,854	105,746	116,081	124,723	134,194	144,343	154,873
Capacidad instalada	139,860	179,310	179,310	179,310	179,310	179,310	179,310	179,310
Producción	75,699	95,854	105,746	116,081	124,723	134,194	144,343	154,873

FORMALDEHIDOMaterias Primas:

## METANOL

## Disponibilidad:

La Integración de su materia prima, Metanol ha sido completa a partir de 1978, año que inició su operación la --- Planta Metanol II con capacidad de 150,000 T/A, contando con un excedente promedio de 45937.25 T/A en el período 78-81 para su exportación.

Se espera tener un déficit para el período 84-85, el cual será cubierto con el inicio en la operación de la Planta III (825,000 T/A) y la Planta IV (825,000 T/A) en Laguna del Ostión en 1986 y 1987 respectivamente para la producción de Metanol.

FORMALDEHIDO

## REACCION:

El Formaldehído se fabrica a partir del Metanol mediante su Oxidación catalizada con aire, de acuerdo con la reacción:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -37400$$

$$\Delta F_{298}^{\circ} = -42140$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = +20400$$

$$\Delta F_{298}^{\circ} = +12500$$

con la posible reacción secundaria:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -161550$$

$$\Delta F_{298}^{\circ} = -164830$$

La oxidación del Metanol es fuertemente exotérmica y el equilibrio muy favorable.

La oxidación se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas de 900 a 1100°F.

El catalizador consiste de Plata o Cobre, y se presenta en la forma de gasa metálica o como catalizador fijo en un soporte inerte.

Además, en la Literatura se señala a los Oxidos metálicos como catalizadores y, en especial, al Pentóxido de Vanadio.

### Proceso de Fabricación/Separación.

En la práctica, se mezclan los vapores de Metanol y Aire; se precalientan y se hace pasar sobre un catalizador. El Formaldehído se recupera por enfriamiento del efluente seguido por absorción en Agua para formar una solución de 30 a 37 % de concentración. Los rendimientos son de 85 a 90% basados en el Metanol consumido. La oxidación se lleva a cabo en dos formas principales. En la primera se usa insuficiente Oxígeno, de manera que la reacción total sea la combinación de las Ecs. (1) y (2). Cierta cantidad del Metanol que no reaccionó está presente en el producto, la cual es deseable puesto que estabiliza la solución de Formaldehído. Cantidades importantes de Hidrógeno se obtienen como subproducto.

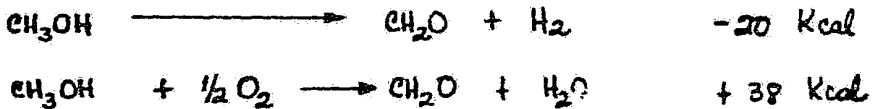
En el segundo método se emplea exceso de Oxígeno con un control preciso de la temperatura para minimizar la combustión a Dióxido de Carbono. Prácticamente todo el Metanol se oxida en este caso pero los costos son más elevados debido a que se requiere manejar un volumen mayor de gas.

## FORMALDEHIDO

Tecnología: JOSEF WEISSNER GMBH.

**Aplicación:** Un proceso para la producción continua — de solución acuosa de Formaldehído a partir de Metanol.

**Descripción:** El procedimiento de formación del For — maldehído es de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Dos procesos son empleados para producir Formaldehído: a) Catalizador de Plata ó b) Con catalizador de Oxido metálico. El proceso basado en el catalizador de Plata produce una reacción exotérmica por deshidratación y oxidación de acuerdo a las dos ecuaciones descritas, sin embargo, es requerido de vapor adicional. El proceso basado en el Oxido metálico provoca una reacción también exotérmica por oxidación de acuerdo a la segunda ecuación, donde debido al alto efecto calorífico, se produce un exceso de vapor.

Proceso basado en el catalizador de Plata.

El aire es mezclado con Metanol a 50°C para producir una mezcla al 40%.

Esta mezcla aire/metanol pasa a través de Plata granu — lada a 500°C, convirtiéndola a Formaldehído gaseoso. — Los gases calientes de Formaldehído son enfriados con la pro — ducción de vapor y enviándolos a una columna de absorción y — lavado, donde, con enfriamiento y Agua adicional de lavado, — el Formaldehído es condensado a una solución acuosa. Para al —

tos rendimientos y bajos subproductos, la reacción es controlada de tal forma que solo cerca del 60% del Metanol es convertido a Formaldehído.

El exceso de Metanol es separado por destilación y recirculado. Los fondos de la Torre contienen Formaldehído en solución del 37-50% libre de Metanol.

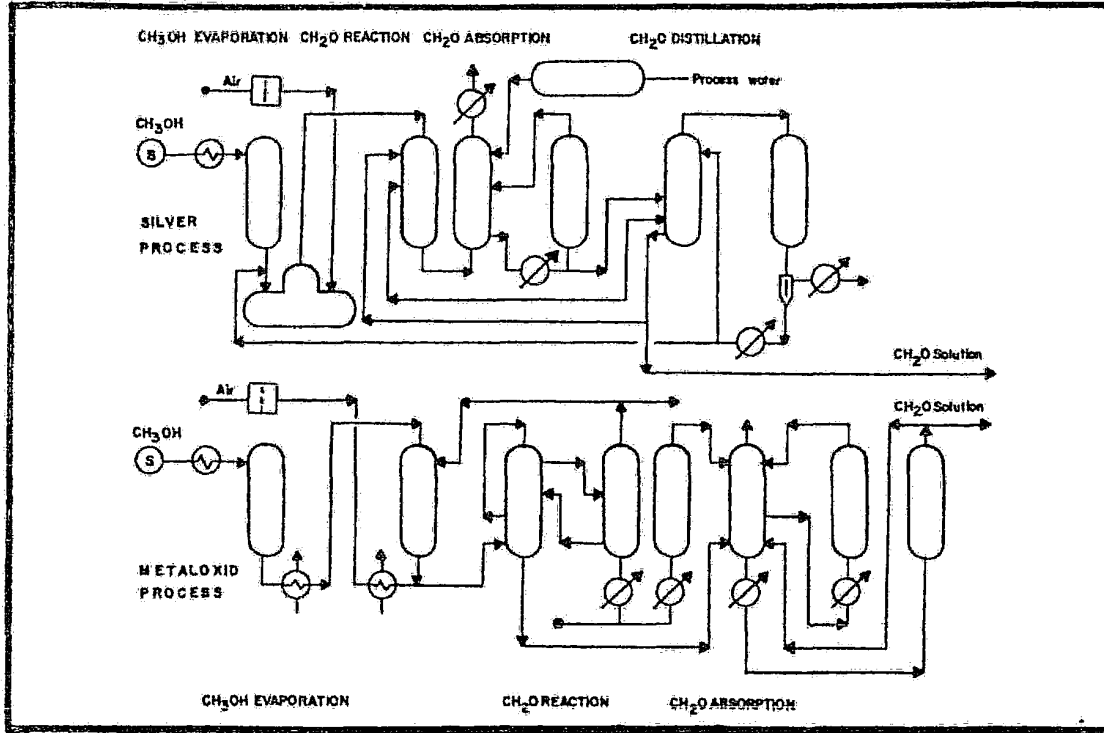
Una alternativa es adicionar vapor a la mezcla Metanol/Aire, por lo que el catalizador de Plata, puede operar a 700°C y la solución de Formaldehído con 2-4% de Metanol es obtenida directamente sin destilación.

Proceso basado en el Oxido Metálico.

Una mezcla de 7% de Metanol en Aire es preparada y enviada al Reactor lleno con Oxido de Ferromolibdeno siendo convertida a Formaldehído gaseoso a 300°C.

El calor producido durante la reacción es recuperado como vapor. Los gases de Formaldehído son enviados, como en el proceso a base de Plata, a una columna de absorción y lavado, para producir la solución de 37-50% libre de Metanol. No se requiere de destilación, pero los consumos de energía eléctrica y catalizador son altos y el costo de equipo es considerable.





FORMALDEHID- JOSEF MEISSNER GMBH

FIG. 11. 9. 11

Sistemas Auxiliares

Por Ton. métrica de Formaldehído al 37%

	TIPO DE CATALIZADOR		
	PLATA	PLATA/VAPOR	OXIDO METALICO
Vapor, 5 atm., Kg	500	150	400
Agua de enfriamiento, 20°C, m <sup>3</sup>	35	15	40
Agua de proceso	450	250	450
Electricidad, Kwh	25	15	120
Catalizador, D.M.	1	1.5	3

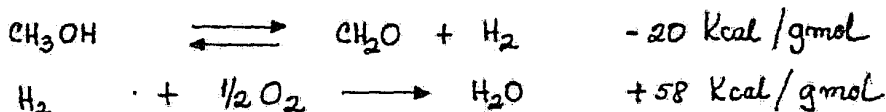
FORMALDEHIDO

Tecnología: MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO. INC.

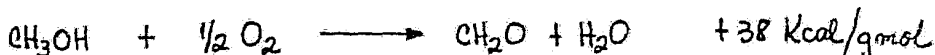
Aplicación: Un proceso de Oxidación y Deshidrogenación el cual usa un exceso de Metanol.

Descripción: Las reacciones principales para producir Formaldehído son dos reacciones en fase gaseosa.

Reacciones de Deshidrogenación:



Reacción de Oxidación:



El Metanol es introducido dentro del evaporador (E-101) y posteriormente calentado y enviado al mezclador de gas (M-101). El aire por otra parte, es filtrado y calentado por el precalentador (H-101). El aire calentado es alimentado al mezclador de gas (M-101) y mezclado con vapor de Metanol y vapor de Agua.

La mezcla gaseosa es enviada al Reactor (R-101) reaccionando adiabáticamente de tal forma que la mayor parte del Metano es convertido a Formaldehído. El gas de la reacción es inmediatamente enfriado para estabilizarse por medio de un cambiador de calor residual equipado en el reactor donde el calor de reacción es recuperado como vapor.

La cantidad de vapor generado por el calentador es ca si equivalente al requerido para este proceso.

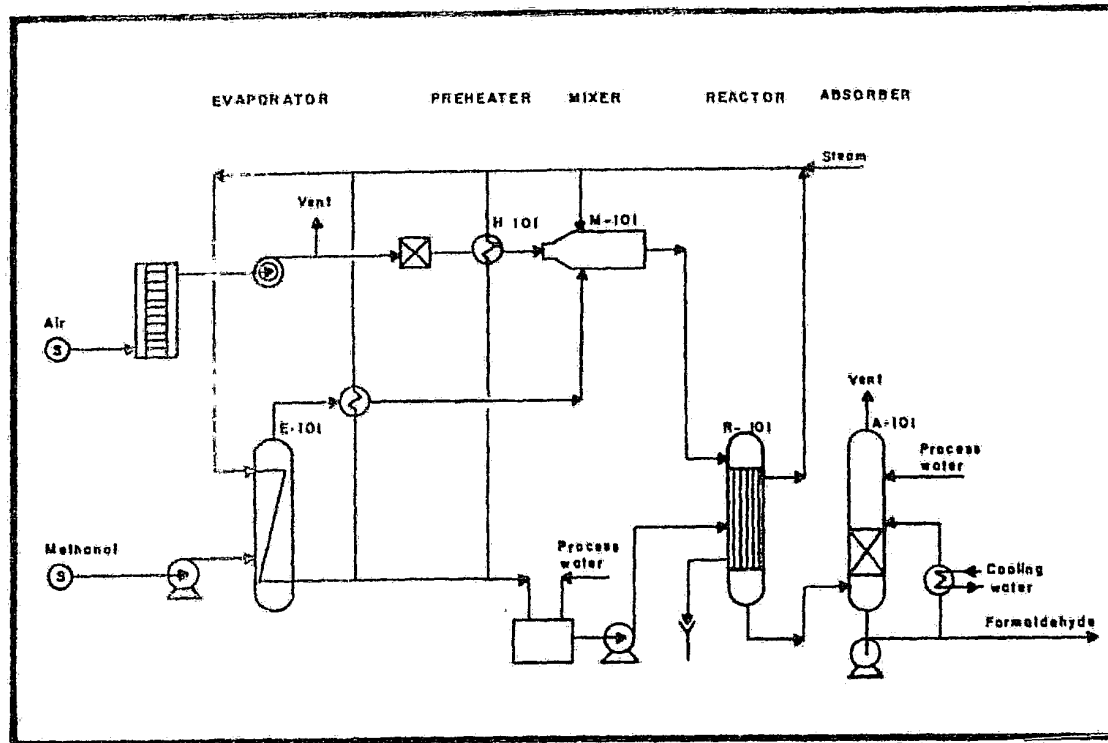
El gas de reacción enfriado es alimentado al absorbedor (A-101) en el cual el Formaldehído producido en el Reactor y el Metanol residual son absorbidos casi completamente por Agua.

El Formaldehído producido y el Metanol residual son recuperados por el absorbedor como una solución acuosa de 35-44%. El Acido fórmico presente es generalmente 60-130 ppm, - pero si es requerido un contenido mas bajo, este puede lograrse por untratamiento especial.

Es posible la recuperación de energía del gas de escape como combustible en un calentador.

#### Características del proceso:

- . El rendimiento de la reacción es de mas del 91%.
- . Los costos del catalizador son bajos.
- . Los consumos en servicios auxiliares son bajos.



026

**FORMALDEHIDO - MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO. INC.**

FIG. 101, 4.112

GLICOLES ETILENICOSEspecificaciones:

Glicoles:	Etilen Glicol	Dietilen Glicol	Trietilen Glicol
bp (760 mm Hg), °C	62.07	106.12	150.17
Sp <sub>gr</sub> ap. (20/20°C)	1.1155	1.1184	1.1254
Indice de refracción, n <sub>d</sub> <sup>20</sup>	1.4316	1.4472	1.4559
Tensión superficial, 20°C, dinas/cm <sup>2</sup>	50.5	47.0	47.5

ETERES DE GLICOLEspecificaciones:

Compuesto	Sp <sub>gr</sub> (20/20°C)	Rango de destilación a 760 mm Hg	
		ibp, °C	D <sub>p</sub> , °C
Monoetilen glicol éteres:			
Metil	.966	123.5	125
Etil	.931	134.0	136
Isopropil	.906	139.5	144.5
n-butil	.902	167.0	173.0
Isobutil	.892	158.0	162.0
Dietilen glicol éteres:			
Metil	1.023	192.0	200.0
Etil	0.990	198.0	204.0
n-butil	0.955	227.0	235.0
Isobutil	0.947	217.0	225.0

ETILGLICOL'S

(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	49,247	56,371	52,880	55,180	58,237
IMPORTACION	- - - -	82	13,751	13,148	182
EXPORTACION	2,015	1,607	596	- - - -	533
CONSUMO APARENTE	47,232	54,846	66,035	68,336	57,886
CRECIMIENTO C.A. %	12.2	16.1	20.4	3.5	(15.3)
CAPAC. INSTALADA	60,000	176,000	176,000	223,000	223,000

628

NOTAS: (1) Las cifras de Producción incluyen Mono, Di y Trietilenglicoles.

(2) Las importaciones se refieren a Monoetilenglicol que representan el principal rubro.

PERFIL DE LA DISTRIBUCION EN EL MERCADO

MERCADO	%
Fibras	96
Anticongelante, Aceites Lubricantes	4
	<u>100</u>

Cuadro 4.52

CUADRO 4.53  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b><u>Glicoles Etilénicos</u></b>								
Consumo en la elaboración de:								
poli(tereftalato de etileno)	86,089	106,349	120,221	131,667	143,594	155,989	168,538	182,146
otros consumos (1)	12,300	13,410	14,620	15,640	16,740	17,910	19,160	20,500
Proyección de la demanda	98,389	119,759	134,841	147,307	160,334	173,899	187,698	202,646
Capacidad instalada	223,000	223,000	223,000	223,000	223,000	223,000	223,000	223,000
Capacidad adicional	-	-	-	-	-	-	100,000	100,000
Producción	142,989	164,359	179,441	191,907	204,934	218,499	252,298	267,246
Excedente (2)	44,600	44,600	44,600	44,600	44,600	44,600	64,600	64,600
<b><u>Glicoles Propilénicos</u></b>								
Consumo en la elaboración de:								
resinas poliéster	6,899	7,511	8,213	8,866	9,563	10,304	11,094	11,934
Otros consumos	5,150	5,410	5,680	5,910	6,140	6,390	6,640	6,910
Proyección de la demanda	12,049	12,921	13,893	14,776	15,703	16,694	17,734	18,844
Capacidad instalada	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000
Producción	12,049	12,921	13,893	14,776	15,703	16,694	17,734	18,844

829

(1) Se refiere al consumo de Dietilenglicol, Trietilenglicol y otros usos del monoetilenglicol aparte del consumo en la elaboración de polímero para fibras poliéster.

(2) Se considera que se exportaría 20% de la capacidad instalada a partir de 1982



ETILEN GLICOLES, PROPILEN GLICOLES, ETER GLICOLESMaterias Primas:

OXIDO DE ETILENO

OXIDO DE PROPILENO

## Disponibilidad:

La Integración de la producción de la materia prima, Oxido de Etileno, no es completa, ya que actualmente no es suficiente la capacidad instalada. Petróleos Mexicanos tiene en construcción una Planta de con capacidad de 200,000 toneladas anuales que entrará en operación en 1985. (Ver cuadros Nos. - 4.29 y 4.30).

En cuanto al Oxido de Propileno, su Integración no es completa, ya que actualmente no se produce; sin embargo, Petróleos Mexicanos tiene en fase de planeación una Planta con capacidad de 100 toneladas anuales y otra también de 100 toneladas anuales que entrarán en operación en 1986 y 1989.

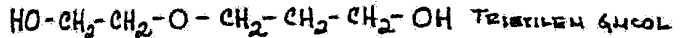
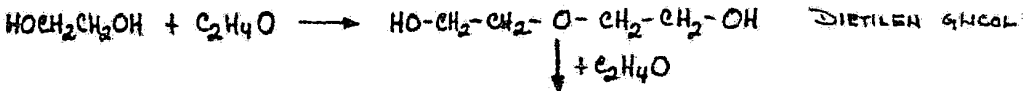
GLICOLES ETILENICOS

## REACCION/SEPARACION.

Hidratación del Oxido de Etileno.



La hidratación se lleva a cabo en fase líquida a temperaturas de 300 a 400°F y a presiones de 300 a 350 psig. Se pueden usar trazas de Acido para iniciar la reacción. Comenzalmente los reactantes se calientan hasta 200°F para iniciar la reacción, pasándose en seguida al recipiente de reacción donde se permite que se lleve a cabo la reacción exotérmica a alta temperatura hasta que todo el Oxido de Etileno haya reaccionado. Se usa un considerable exceso de Agua, puesto que pueden producirse Glicoles más pesados como subproducto, según las reacciones siguientes:



Normalmente se producen el Mono,-di-y trietilen-glicol en las relaciones 100:10:1; estos rendimientos pueden variar ajustando las condiciones de reacción. Los glicoles se concentran por una evaporación de múltiple efecto, y se purifican por destilación a una presión absoluta de 1-1.5 p/g Hg, puesto que hay alguna descomposición si se destilan a presión ordinaria. El rendimiento es cercano a 100% basado en el Oxido de Etileno que se hidrata.

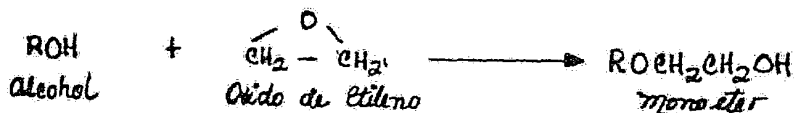
Ver Tecnologías para Oxido de Etileno.

ETERES DE ETILENGLICOL

Tecnología: SHELL DEVELOPMENT CO.

Aplicación: Un proceso para la producción de una familia de Mono, Di y Trietilenglicol monoalquil éteres por reacción del Oxido de Etileno con Alcoholes apropiados.

Descripción: Las reacciones químicas son del tipo consecutivo-competitivo de mezcla de reacciones y el Oxido de Etileno reacciona con cualquier Alcohol el cual tiene un Hidrógeno activo para formar el Monoéter.



Puesto que el Eter producido posee también un Hidrógeno activo, reaccionará posteriormente con Oxido de Etileno para formar el Di, Tri y productos pesados. La proporción relativa de los diferentes productos formados depende de la relación de Alcohol a Oxido de Etileno en la alimentación del reactor, del tipo de catalizador usado, de las cantidades de Mono y Di-Eter en la alimentación y de la estructura del Alcohol involucrado.

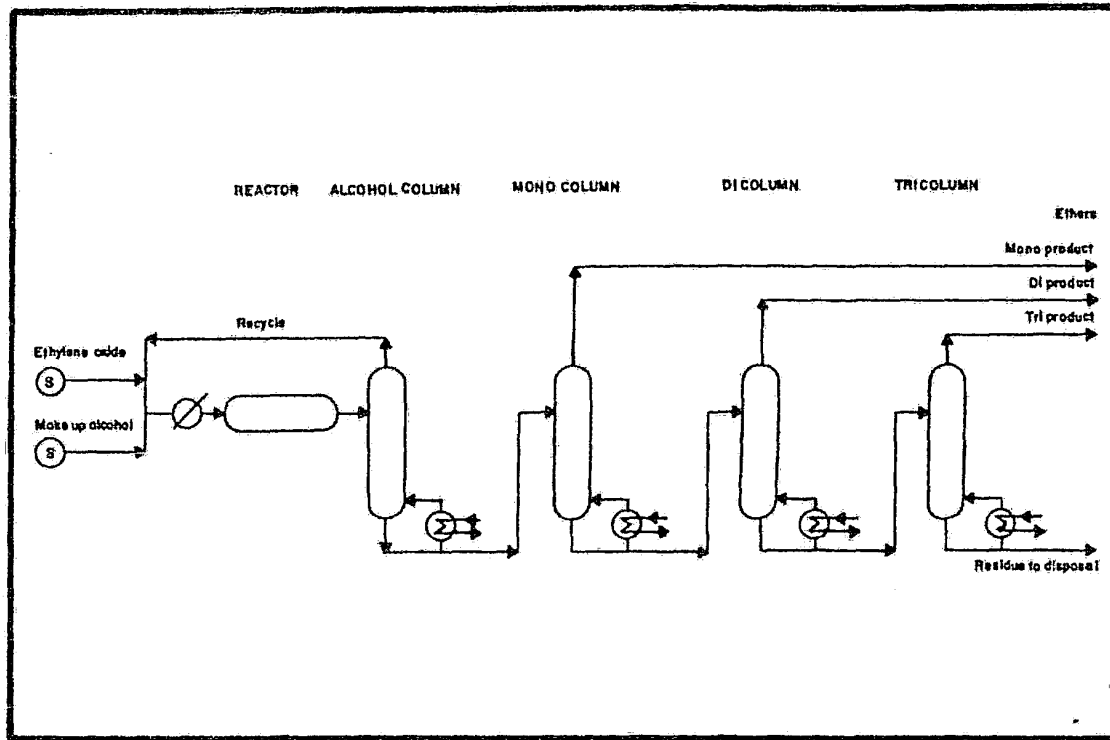
Los Eteres de Etilenglicol son producidos vía reacción continua en fase líquida.

El Oxido de Etileno es mezclado con un exceso de Alcohol (de la recirculación de la columna de recuperación de Alcohol) y con Alcohol fresco de "Make up", siendo las corrientes una vez combinadas, precalentadas y alimentadas al reactor.

En la reacción, la cual es exotérmica, el Oxido de Etileno es prácticamente consumido.

La presión del reactor es regulada para asegurar los reactantes en la fase líquida. Posteriormente el efluente del reactor es enviado a una columna de recuperación de Alcohol donde el exceso de Alcohol es recuperado como producto superior y recirculado al Reactor. La corriente de Eter Glicol crudo y los fondos de la columna de recuperación de Alcohol son enviados al tren de columnas de fraccionación al vacío para recuperar Mono, Di y Tri-Glicol Eteres.

Las características y ventajas del Proceso de la Shell son: (1) Las dimensiones del equipo son optimizadas para una planta multiproducto de Glicol Eteres; (2) Muchos Alcoholes pueden ser utilizados como materia prima, Metil, Etil, Isopropil, n-butil e Isobutil alcohol han sido utilizados en este proceso para formar los respectivos Eteres; (3) El proceso es flexible, permitiendo cambios en la separación del producto para cualquier Alcohol alimentado para satisfacer las demandas del mercado y (4) Los rendimientos para alcohol y Oxido de Etileno alimentados excede a 99 %.



634

**ETERES DE ETILENGLICOL - SHELL DEVELOPMENT CO.**  
 FIG. 13. 0. 17

NITRATO DE AMONIOEspecificaciones:

$d_4^{20} = 1.725$

Solubilidad, g	$^{\circ}\text{C}$	en 100 g $\text{H}_2\text{O}$	en 100 g sol.
	$0^{\circ}\text{C}$	118	54.2
	$50^{\circ}\text{C}$	346	77.6
	$100^{\circ}\text{C}$	843	89.4

$F_p, ^{\circ}\text{C} :$

Agua % peso	
0	169.6
10.04	95

$\text{NH}_4\text{NO}_3$

%	$B_p, ^{\circ}\text{C}$
10	101
96	180

NITRATO DE AMONIO  
(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	51,438	36,899	44,885	40,986	34,923
IMPORTACION	26,096	45,959	21,936	19,845	16,762
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	77,534	82,858	66,821	60,831	51,685
CRECIMIENTO C.A. %	(8.5)	6.9	19.3	9	15
CAPAC. INSTALADA	56,280	56,280	56,280	58,800	58,800

636

PRODUCTOS FERTILIZ.

Cuadro 4.54

GUADRO 4.55  
 PROTECCION DE LA DEMANDA INTERNA Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b><u>Nitrato de Amonio</u></b>								
Proyección de la demanda	360,000	443,000	514,000	572,000	643,000	726,000	782,000	857,000
Capacidad instalada	368,000	568,000	568,000	968,000	968,000	1,168,000	1,168,000	1,168,000
Producción	230,000	385,000	475,000	795,000	855,000	1,055,000	1,115,000	1,135,000
Déficit	130,000	58,000	39,000	-	-	-	-	-
Excedente	-	-	-	223,000	212,000	329,000	333,000	278,000
<b><u>Nitrato de Amonio (solución)</u></b>								
Consumo en la elaboración de:								
fertilizantes complejos	108,000	127,000	135,000	234,000	262,000	322,000	333,000	320,000
nitrato de amonio	230,000	385,000	475,000	795,000	855,000	1,055,000	1,115,000	1,135,000
soluciones nitrogenadas	-	109,000	124,000	248,000	279,000	294,000	310,000	310,000
Proyección de la demanda	338,000	621,000	734,000	1,277,000	1,396,000	1,671,000	1,758,000	1,765,000
Capacidad instalada	465,000	978,000	978,000	1,673,000	1,673,000	1,943,000	1,943,000	1,943,000
Producción	338,000	621,000	734,000	1,277,000	1,396,000	1,671,000	1,758,000	1,765,000



NITRATO DE AMONIOMaterias Primas:

AMONIACO

ACIDO NITRICO

Disponibilidad:

En lo que se refiere a materia prima de origen Petroquímico, el Amoníaco, entraron cuatro Plantas para su producción en el período 77-81, esperando contar con un excedente - con las otras cuatro Plantas que entrarán en operación en el período 83-90 (Ver cuadro No.4.14 ).

La estructura productiva de la materia prima, Acido - Nítrico no ha sido satisfactoria ya que se ha complementado - con importaciones. Se espera contar con un excedente a partir de 1983.

(Ver cuadro No.4.55A )

CUADRO 4.5.1

CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>Acido Nítrico</u>								
Consumo en la elaboración de:								
dinitrotolueno	-	-	-	13,668	16,517	19,453	22,610	26,011
nitrate de amonio (solución)	265,330	487,480	576,190	1,022,440	1,095,860	1,311,730	1,380,030	1,385,520
nitrobenceno	3,660	16,862	21,512	23,381	25,288	28,478	31,343	32,703
p-nitroclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-
Proyección de la demanda	268,090	504,342	597,702	1,039,480	1,137,665	1,359,661	1,433,983	1,444,234 <sup>00</sup>
Capacidad instalada	510,000	940,000	940,000	1,493,000	1,493,000	1,708,000	1,708,000	1,708,000 <sup>00</sup>
Producción	293,000	540,592	633,952	1,075,739	1,173,915	1,395,911	1,470,233	1,480,484
Excedente (1)	25,000	36,250	36,250	36,250	36,250	36,250	36,250	36,250

(1) Se considera que representa el 25% de la capacidad instalada de ácido nítrico concentrado

NITRATO DE AMONIO

## REACCION:

Neutralización del Acido Nítrico a partir de Amoníaco



## NITRATO DE AMONIO

Tecnología: UCB. S.A.

**Aplicación:** Un proceso para la producción continua de Nitrato de Amonio por neutralización de Acido Nítrico con Amoníaco con generación simultánea de vapor puro de media presión en el neutralizador.

**Descripción:** El Amoníaco líquido, inicialmente vaporizado en un evaporador calentado con vapores de la etapa de concentración, y el Acido Nítrico a 52/64 por ciento en solución, precalentado con vapor de proceso, son alimentados juntos en una relación controlada al reactor de neutralización el cual es de diseño especial en vista de que permite la generación indirecta de vapor puro a una presión superior a la presión de neutralización.

El calor producido en el reactor es utilizado para: -  
 (a) Evaporar parte del Agua en la solución de Acido Nítrico - generando "Vapor de Proceso" el cual es utilizado completamente a la mitad del proceso y (b) Para producir en el calentador colocado dentro del reactor vapor puro adicional el cual es exportado de la Planta de Nitrato de Amonio para otros servicios. La temperatura, presión y concentración dentro del reactor a cada condición de equilibrio depende de otras cantidades de concentración y temperatura del Acido alimentado - y de la concentración final de la solución de Nitrato de Amonio, producidas en la Planta. Por ejemplo, para un Acido alimentado de 58%-25°C y una concentración final de solución de Nitrato de Amonio de 95%, la presión de reacción es de 3 Kg/cm<sup>2</sup> y la temperatura es de 178°C, la concentración de la solución de

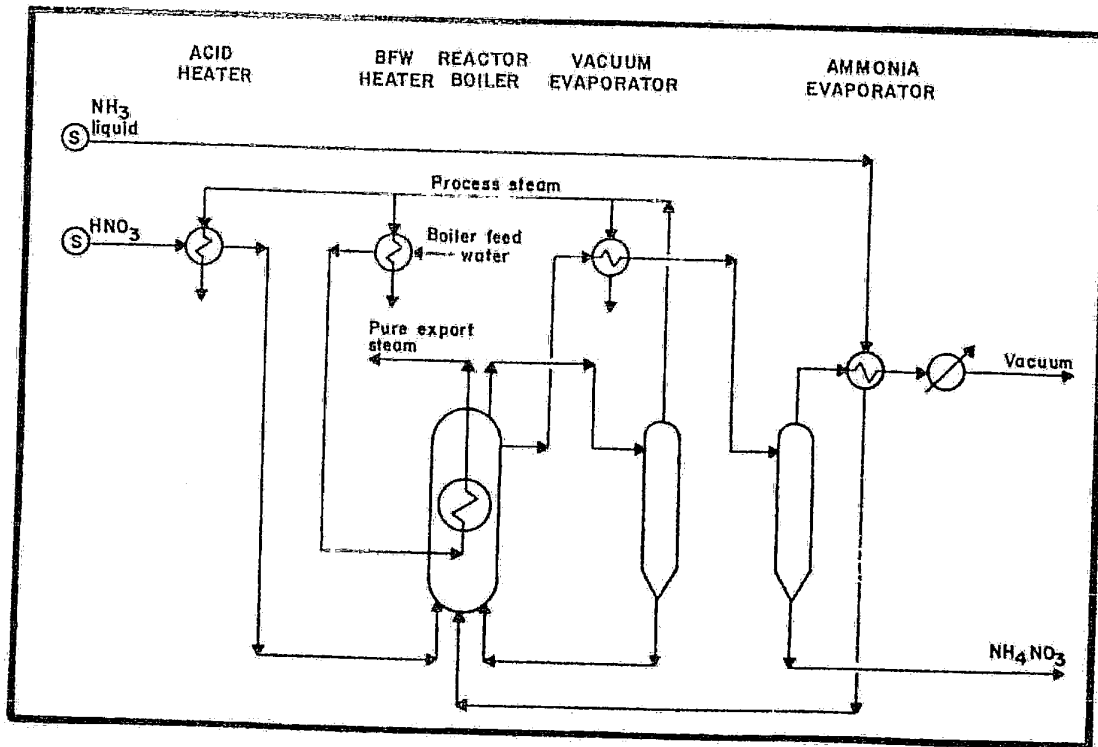
Nitrato de Amonio a la salida del reactor es de 75% y una cantidad neta adicional de vapor puro de 140 Kg por tonelada de Nitrato de Amonio 100%.

La solución de Nitrato de Amonio dentro del Reactor es cuidadosamente controlada en su pH en vista de minimizar las pérdidas por Nitrógeno en el "vapor de Proceso".

La solución de Nitrato de Amonio a la salida del Reactor es concentrada a vacío en un evaporador utilizando también "vapor de proceso". La alimentación del BFW al calentador del reactor es también precalentada con "vapor de proceso".

Si se dispone de Amonio gaseoso, este puede utilizarse en lugar de Amoníaco líquido.

Economía: Se logran ahorros muy importantes en los costos de producción debido a la recuperación de vapor puro. El rendimiento es superior al 99 %.



61-3

**NITRATO DE AMONIO-UCB S.A.**

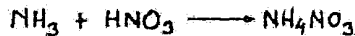
FIG. No. 4.111

## NITRATO DE AMONIO

**Tecnología:** G & I GIRDLER INC.

**Aplicación:** Un proceso para la manufactura de Nitrato de Amonio grado fertilizante a partir de Amoníaco Anhidro o Urea de gas de salida y 55-60% de Acido Nítrico.

**Descripción:** El Nitrato de Amonio es formado por la reacción del Acido Nítrico con Amoníaco según:



La concentración final de aproximadamente 99 % es lograda en un evaporador de escurrimiento de película. El fundido concentrado puede entonces ser bombeado a un tanque de granulación, como se muestra en la parte superior del Diagrama de Flujo, o a la Torre de Granulación como se muestra en la parte inferior.

En el proceso de granulación, el Nitrato de Amonio fundido es espreado sobre una cama en movimiento de partículas sólidas en el tanque, formando así los gránulos. Estos son enfriados y cortados. El producto es de nuevo enfriado, cubierto o acondicionado y enviado a almacenaje. Los gránulos de mayor tamaño son molidos y recirculados al granulador, junto con finos. Esto sirve como un núcleo para la formación de mas producto de tamaño granular. El Aire de salida del evaporador, granulador y enfriador es enviado al humidificador.

Las ventajas en la granulación incluye: El tamaño del Producto puede ser variado como se desee por cambios en los tamaños de aberturas en los cortadores utilizados; la contaminación atmosférica es eliminada y el producto granular es de mejor dureza. Puede usarse transporte con aires sin serias

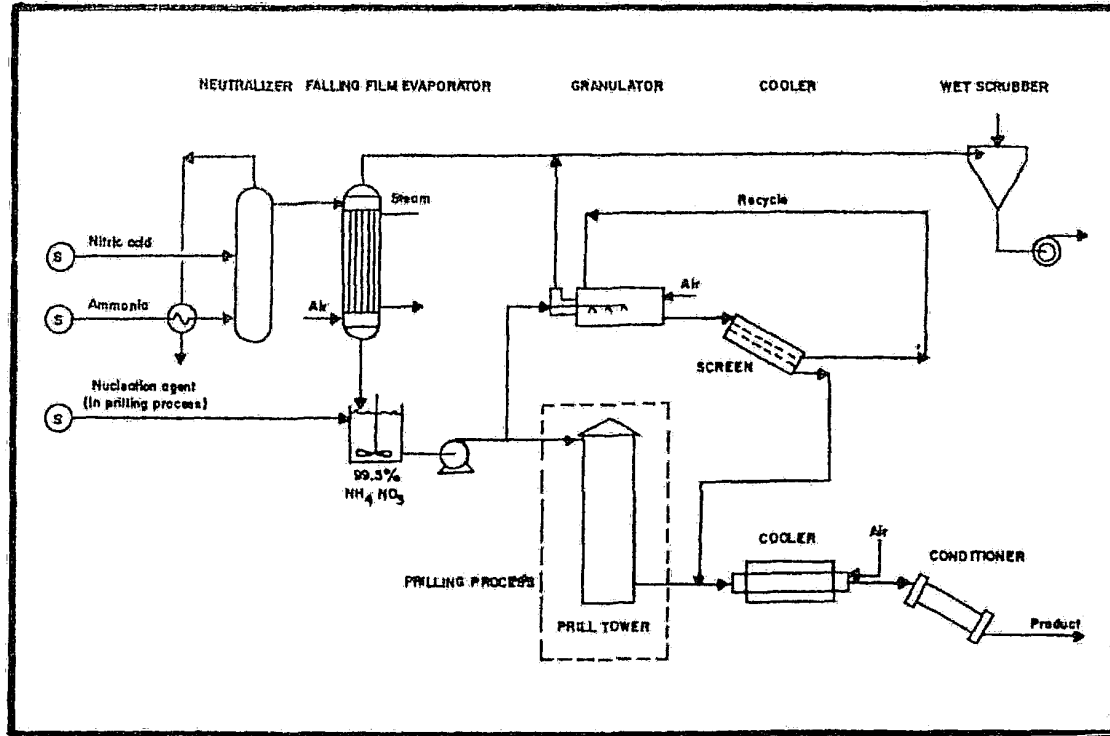
quebraduras.

En el proceso de granulación (torre), el compuesto fundido es esreado de la parte superior de la Torre a contracorriente del aire el cual solidifica el producto para formar los granos sólidos. Estos son enfriados y cortados.

Un aditivo de C & I GIRDLER mezclado con el producto fundido actúa como agente de nucleación para producir cristales y estabilizar los granos de nuevo por un ciclo de calentamiento a través de las fases de transición del cristal. Esto reduce el rompimiento de granos durante el enfriamiento y manejo, provocando una reducción de la cantidad de producto recirculado. El producto final es esencialmente libre de impurezas.

Rendimientos: El rendimiento global de Amoníaco y Acido Nítrico a Nitrato de Amonio es mayor de 99.5% sobre la base de Nitrógeno.





**NITRATO DE AMONIO—C&I GIRDLER INC.**  
 FIG. No. 4.115

ANILINAEspecificaciones:

Punto de Ebullición, °C	184.2-184.6 (760 mmHg)
Rango de Destilación	1.0°C max
Humedad, %	0.04 max
Nitrobenceno, ppm	2 max
Pureza, %	99.9
Punto de Congelamiento, °C	- 6.2 max
a 25/4°C	1.017-1.019
Apariencia	Líquido Amarillo pálido

ANILINAEspecificaciones:

Punto de Ebullición, °C	184.2-184.6 (760 mmHg)
Rango de Destilación	1.0°C max
Humedad, %	0.04 max
Nitrobenzeno, ppm	2 max
Pureza, %	99.9
Punto de Congelamiento, °C	- 6.2 max
a 25/4°C	1.017-1.019
Apariencia	Líquido Amarillo pálido

	<u>ANILINA</u> (TONELADAS)				
	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	1,819	2,377	2,246	2,073	2,130
IMPORTACION	-----	-----	-----	193	73
EXPORTACION	-----	536	177	95	-----
CONSUMO APARENTE	1819	1,841	2,069	2,171	2,203
CRECIMIENTO C.A. %	0.3	1.2	12.4	4.9	1.5
CAPAC. INSTALADA	2,500	2,500	2,700	2,700	2,700

Cuadro 4.56

849

CUADRO 6.57  
ANILINA  
CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION  
(TONELADAS)  
1983-1990

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Consumo en la elaboración de:								
aceleradores de la vulcanización	4,210	4,660	5,210	5,740	6,310	6,930	7,610	8,350
ácido arsanílico	327	353	382	412	443	477	513	553
diisocianato de difenilmetano	-	13,300	15,200	17,100	19,000	22,582	25,650	26,600
hidroquinona	511	578	653	724	805	893	991	1,099
Proyección de la demanda	5,048	18,891	21,445	23,976	26,558	30,882	34,764	36,602
Capacidad instalada	5,818	35,818	35,818	35,818	35,818	35,818	35,818	35,818
Capacidad adicional	-	-	-	-	-	15,000	15,000	15,000
Producción	5,048	22,641	28,945	31,476	34,058	38,382	42,264	44,102
Déficit	-	-	-	-	-	-	-	-
Excedente (1)	-	3,750	7,500	7,500	7,500	7,500	7,500	7,500

US\$

(1) Se considera que se exportaría el 25% de la capacidad instalada de las nuevas plantas que se localicen en las zonas preferenciales señaladas por el Plan Nacional de Desarrollo Industrial.

ANILINAMaterias Primas:

## NITROBENCENO

## Disponibilidad:

La Integración es completa, pues se tiene suficiente capacidad instalada (1).

Se espera un aumento en la demanda para 1983, provocando un déficit para este mismo año. (Ver cuadro No.4.57A ).

Alfa Industrias S. A. tiene en proyecto una Planta - de Nitrobenceno con capacidad de 40,000 toneladas anuales para inicio de su operación en 1984.

(1) Por regla general, las Plantas de Anilina estarían integradas con una Planta de Nitrobenceno de capacidad proporcional.

CUADRO 4.57A  
 CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCIÓN  
 (TONELADAS)  
 1983-1990

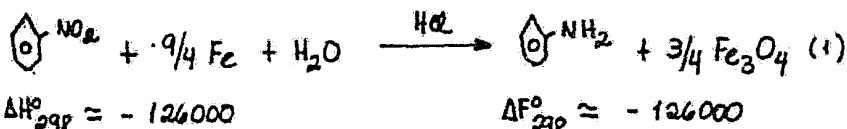
	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<u>Nitrobenceno</u>								
Consumo en la elaboración de:								
anilina	7,017	31,471	40,234	43,752	47,341	53,351	58,747	61,302
pentacloronitrobenceno	334	344	354	363	372	381	391	401
Proyección de la demanda	7,351	31,815	40,588	44,115	47,713	53,732	59,138	61,703
Capacidad instalada	6,906	46,906	46,906	46,906	46,906	46,906	46,906	46,906
Capacidad adicional	-	-	-	-	20,000	20,000	20,000	20,000
Producción	6,906	31,815	40,588	44,115	47,713	53,732	59,138	61,703
Déficit	445	-	-	-	-	-	-	-

821

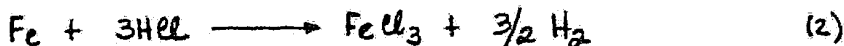
ANILINA

## REACCION:

- 1) Método clásico de Reducción del Nitrobenceno de acuerdo con la reacción:



La Reducción se efectúa usando Acido clorhídrico como catalizador, el cual genera Hidrógeno mediante la reacción:



Sin embargo, el Cloruro Férrico se hidroliza para regenerar el HCl, de manera que, en la práctica, sólo se requieren 3 lb. de Acido clorhídrico para reducir 100 lb. de Nitrobenceno. La reducción es fuertemente exotérmica.

- 2) Reducción Directa, en fase vapor, del Nitrobenceno con gas Hidrógeno de acuerdo con la reacción:



- 3) La DOW CHEMICAL CO. inició la producción de Anilina mediante la aminación de Clorobenceno de acuerdo a:





## Proceso de Fabricación/Separación

### 1) Proceso de Reducción con Fe.

El Nitrobenceno crudo, el Agua y el catalizador, se cargan en un recipiente de Hierro fundido enchaquetado — que cuenta además con un condensador, se añaden de 10 al 20% de las cantidades necesarias de Hierro para iniciar la reacción. Los mejores resultados se obtienen con Hierro gris, limpio y finamente dividido; la relación de Hierro a Nitrobenceno es aproximadamente 1.1:1 correspondiendo al 10% de exceso de Hierro.

La mezcla se calienta a 400°F con agitación y la reducción se lleva a temperatura de reflujo mientras se añade el resto del Hierro en forma gradual durante un periodo de varias horas. El producto se decanta y se purifica por destilación al vacío. Los residuos de Anilina que permanecen en los lodos de Oxido de Hierro se recuperan mediante arrastre de vapor. El rendimiento es del 95% con base en el Nitrobenceno.

### 2) Reducción directa en fase vapor.

Una mezcla de Nitrobenceno e Hidrógeno que contiene aproximadamente 3 veces el Hidrógeno Teórico necesario se pasa a 520°F y 20 psig. a través de un catalizador fluidizado formado por Cobre y gel de sílica. Los gases del efluente se pasan por un filtro poroso de Acero inoxidable y se enfrían para separar la Anilina y el Agua del Hidrógeno que recircula. La Anilina cruda se destila para eliminar los compuestos de alto punto de ebullición y se redestila en una Torre final para obtener el compuesto puro. El rendimiento es de 98% con base en el Nitrobenceno. El catalizador debe regenerarse periódica

mente con inyección de aire para quemar los depósitos orgánicos que tenga. Sin embargo un control cuidadoso de la pureza del Nitrobenzeno permitirá que la vida del catalizador sea -- aproximadamente de 1500 lb de Anilina por libra de catalizador antes que se requiera una regeneración.

### 3) Aminación de Cloro-Benceno.

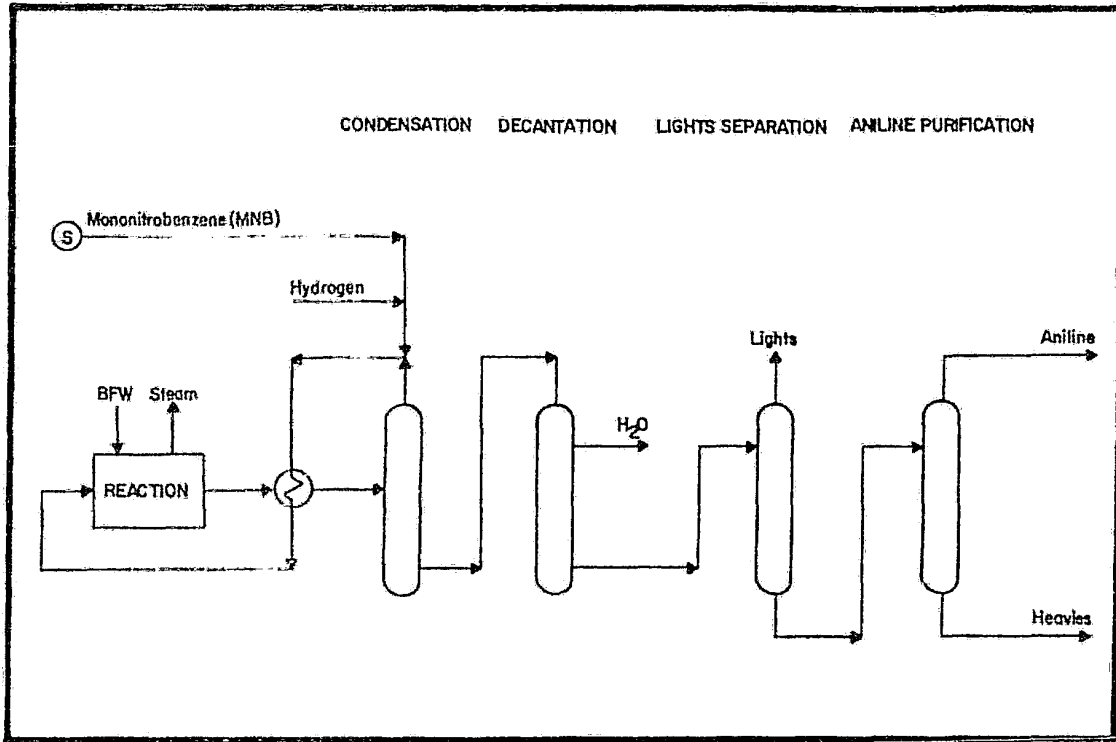
Una mol de Clorobenceno, 4 a 5 moles de Amoníaco acuoso y 0.1 mol de Oxido cuproso ó Cloruro cuproso se hacen reaccionar en un autoclave de Acero, del tipo rotatorio, a temperaturas de 350 a 480°F y presiones de 500 a 1500 psig. El catalizador activo es Cloruro cuproso. La mezcla de la reacción se enfría y se separa en dos capas, la inferior es Anilina y la superior es la capa acuosa. La capa de Anilina se lava con Sosa cáustica y se destila para obtener Anilina; como subproducto, se recupera la Difenilamina mediante arrastre con vapor del residuo de la Anilina; el Fenol se obtiene por acidificación y destilación del residuo de Difenilanilina. La capa acuosa se trata con cal o Sosa cáustica, y se destila para recuperar la Anilina y Amoníaco. El rendimiento es del 85 al 90% basado en Clorobenceno.

ANILINA

Tecnología: LONZA/FIRST. CHEMICAL CO.

Aplicación: Proceso para la producción de Anilina por Hidrogenación catalítica del Nitrobenceno en fase gaseosa.

Descripción: El Nitrobenceno vaporizado es Hidrogenado sobre un lecho catalítico fijo. La Anilina producida es separada y el Nitrobenceno e Hidrógeno sin reaccionar son recirculados a los reactores donde son mezclados con el Nitrobenceno de la alimentación y el Hidrógeno de Make-up. La Anilina es purificada por destilación.



**ANILINA**-LONZA/FIRST CHEMICAL CORP.  
 FIG. No. 4.116

## ANILINA

Tecnología: HALCON SD GROUP, INC.

**Aplicación:** Un proceso para la manufactura de Anilina basada en la Amonólisis del Fenol en fase vapor.

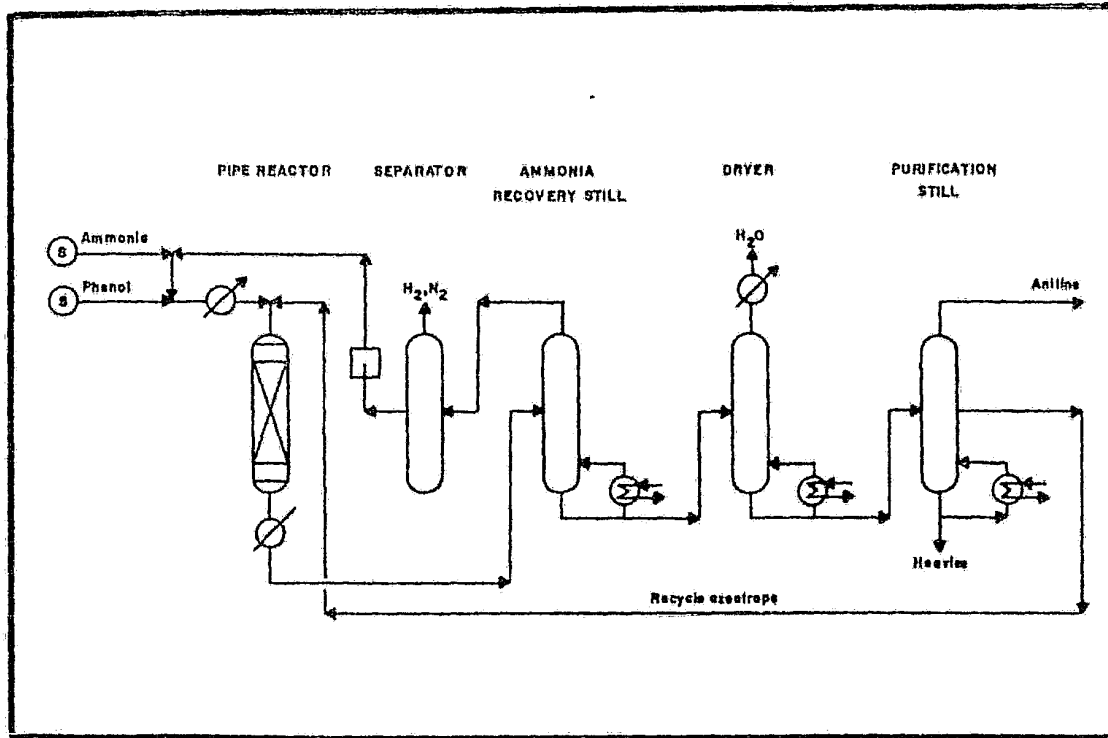
**Descripción:** El Fenol es mezclado con exceso de Amoníaco, vaporizado, precalentado y entonces alimentado al reactor adiabático de lecho fijo. En el recipiente, el Amoníaco reacciona con Fenol sobre un catalizador para producir Anilina y Agua. El gas efluente del Reactor es parcialmente condensado y las porciones de líquido y vapor son separadas.

La fracción de vapor (Amoníaco no convertido) es comprimida y recirculada. La fracción líquida es separada del Amoníaco, secada y destilada para producir Anilina de alta pureza. Una pequeña corriente del Fenol no convertido es recuperado como Azeotropo Anilina-Fenol y recirculado a la sección de Reacción.

La característica clave del Proceso es el desarrollo único por Halcom del catalizador el cual permite casi una conversión completa del Fenol (por paso) cerca del rendimiento estequiométrico. Como resultado el tren de separación es muy simple y la Anilina producida es de alta pureza. El catalizador tiene una vida larga (superior a 7 años).

**Factores económicos:** Los costos de capital son mucho menores que para plantas de capacidad equivalente vía Nitrobenzeno.

La ruta de Fenol también tiene ventajas sobre la Tecnología clásica basada en el Benceno ya que evita la etapa peligrosa de Nitración y elimina corrientes de purga de Ácidos.



553

**ANILINA**-HALCON SD GROUP, INC.

FIG. No. 4.117

## ANILINA

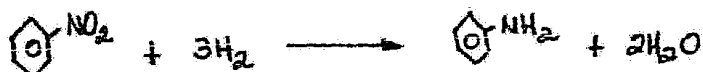
Tecnología: SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.

Aplicación: Producción de Anilina por Hidrogenación de Nitrobenceno.

Calidad del Producto: Anilina con muy poco contenido de Nitrobenceno sin reaccionar y sin estabilizador.

Color (APHA)	max. 50
Gravedad Específica (15°/4°C)	1.025-1.028
Punto de Cristalización	min -6.2°C
Pureza	min. 99.8%
Contenido de Nitrobenceno	max. 5 ppm.
Humedad	max. 500 ppm.

Descripción: La hidrogenación de Nitrobenceno se lleva a cabo en la presencia de un catalizador de Cu-Cr, representada por la siguiente Ecuación:



El Hidrógeno gas fresco y de recirculación es, después de haber sido precalentado, alimentado a un evaporador en el cual el Nitrobenceno es también cargado.

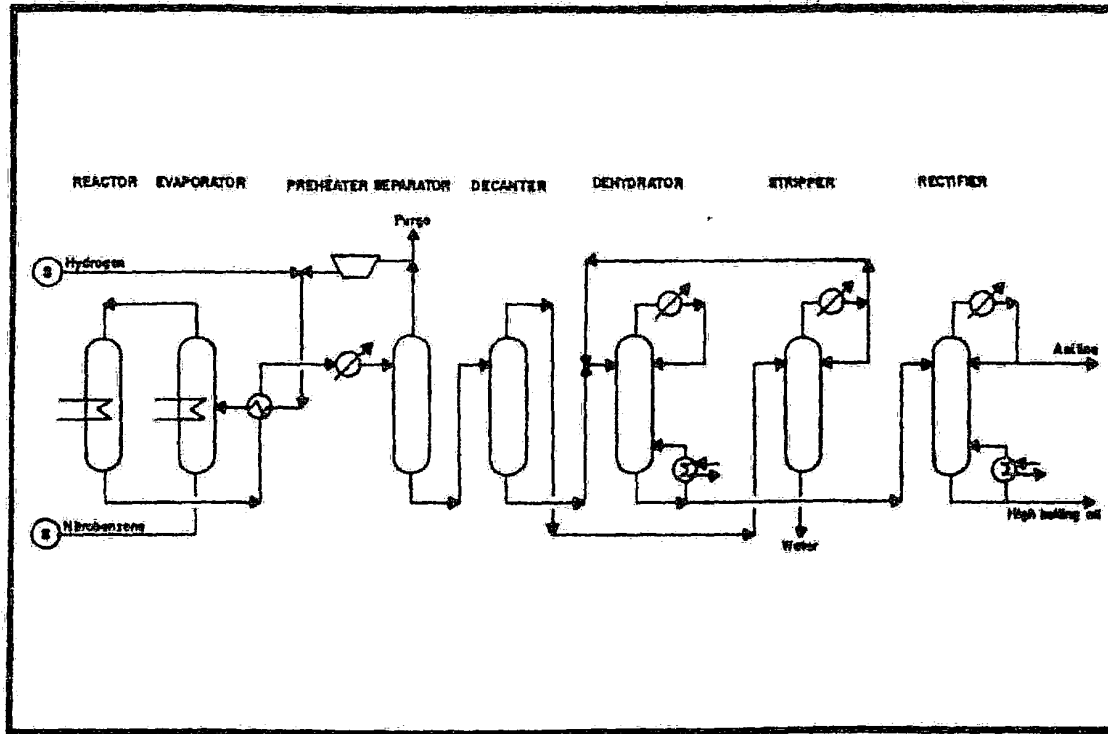
El vapor de Anilina generado por la Reducción catalítica en fase vapor en el Reactor es enfriado. Agua e Hidrógeno gaseoso sin reaccionar son separados. El contenido de Agua en la Anilina cruda es eliminada en un deshidratador. El Aceite de alto punto de ebullición es eliminado en un rectificador para obtener la pureza deseada de la Anilina.

El contenido de Anilina en el Agua decantada es recu-

perado en un separador y recirculado al deshidratador.

La Tecnología para el tratamiento del Agua de desperdicio del Proceso está disponible.





661

**ANILINA-SUMITOMO CHEMICAL CO.,LTD.**

FIG. No. 4.118

Sistemas Auxiliares

Por Ton. de Anilina	
Vapor de (24 Kg/cm <sup>2</sup> G), Kg	530
B.F.W., m <sup>3</sup>	2.4
Agua de Enfriamiento, m <sup>3</sup>	185
Electricidad, Kwh	100
Vapor (Exportación) (5.5 Kg/cm <sup>2</sup> G), Kg	750

POLIMERO DE CAPROLACTAMA

## Especificaciones:

Tipo: Película.

S<sub>pgr</sub> 1.12Resistencia a la  
tensión, 100 psi 13.8

Elongación, % 200

Resistencia al  
impacto, Kg/cm 1.2Resistencia al  
desgarramiento, g/mil 50-60

Absorción de Agua, % 1-1.5

MVTR 8.1

g/mil: ( ASTM D 1709 )

MVTR= Velocidad de transmisión de vapor  
húmedo, g/ ( 24 hr ) ( 100 in<sup>2</sup> ) para  
1 ml de espesor.

4.58  
**CUADRO**  
**POLICAPROLACTAMA**  
**PROYECCION DE LA DEMANDA INTERNA Y PROGRAMA DE PRODUCCION**  
**(TONELADAS)**  
**1983-1990**

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Consumo en la elaboración de:								
fibra nylon	56,498	61,574	67,643	72,651	77,870	83,294	88,785	94,739
Proyección de la demanda	56,498	61,574	67,643	72,651	77,870	83,294	88,785	94,739
Capacidad instalada	82,301	142,301	142,301	142,301	142,301	142,301	142,301	142,301
Producción	56,498	69,074	75,143	80,151	85,370	90,794	96,285	102,239
Excedente (1)	-	7,500	7,500	7,500	7,500	7,500	7,500	7,500

554

(1) Se estima una exportación constante para el período 1984-1990, que representa el 25% de la capacidad instalada de la empresa que se instalará en una de las zonas preferenciales.

POLIMERO DE CAPROLACTAMAMaterias Primas:

## CAPROLACTAMA

## Disponibilidad:

La estructura productiva de la Caprolactama no ha sido satisfactoria ya que en el período 78-81 se tuvo que recurrir a su importación.

La Empresa UNIVEX, S.A. tiene proyectos de ampliación por 106,000 toneladas anuales. (Ver cuadro No.4.58A)

	(TONELADAS) CAPACIDAD INSTALADA				
	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	39,334	40,615	46,159	47,169	48,483
IMPORTACION	-----	5,243	8,531	3,811	3,032
EXPORTACION	700	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	39,634	45,858	54,690	51,000	51,515
CRECIMIENTO C.A. %	4.0	18.7	19.3	(7)	1.0
CAPAC. INSTALADA	47,000	47,000	48,000	50,000	50,000

Productor: Univex S.A.

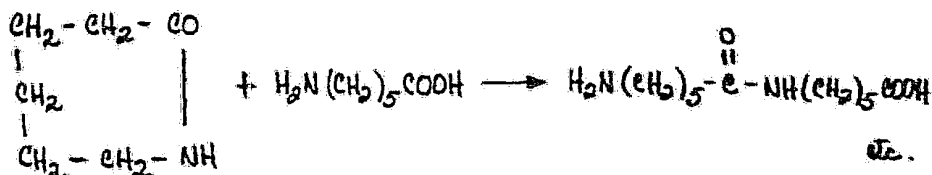
Cuadro 4.58A

POLIMERO DE CAPROLACTAMA

REACCION:

La polimerización de una Lactama es sustancialmente - diferente de la polimerización de un Aminoácido.

En el caso de la Lactama, siempre se necesita un ca - talizador para iniciar la reacción. En la práctica siempre se usa Agua como catalizador para la polimerización de la Capro - lactama. El Agua abre el anillo para formar una pequeña canti - dad de Aminoácido, procediendo luego la polimerización como - sigue:



El crecimiento del polímero se logra mediante la adi - ción directa de Caprolactama en los grupos  $\text{NH}_2$  de la cadena, - incrementando la longitud de ésta por una unidad cada vez.

La reacción de adición se cree que se cataliza por los grupos carboxílicos presentes en los monómeros.

Otra característica de la polimerización de la Lacta - ma es el hecho que la polimerización nunca se completa. A las temperaturas usuales de polimerización aproximadamente 10% -- del monómero de Caprolactama no reacciona; además se encuen - tran presentes también pequeñas cantidades de dímeros y tríme - ros. Estos materiales de poco peso molecular modifican apre - ciablemente las propiedades del polímero Nylon 6, y normalmen - te necesitan eliminarse antes de proseguir con el procesamien - to del polímero.

### Proceso de Fabricación/Separación.

En la producción comercial de Nylon 6, la Caprolactama se polimeriza a 430<sup>o</sup> F usando Agua (y posiblemente Acido) - como catalizador. Después de la polimerización, el monómero - que no reaccionó y los polímeros de bajo peso molecular se extraen con Agua, secándose el Nylon 6 completamente mediante - calor al vacío.



POLIMERO DE CAPROLACTAMA

Tecnología: INVEMTA AG

Aplicación: Un proceso para la producción de Nylon 6 (Policaprolactama 6-PA6) a partir del monómero de Caprolactma.

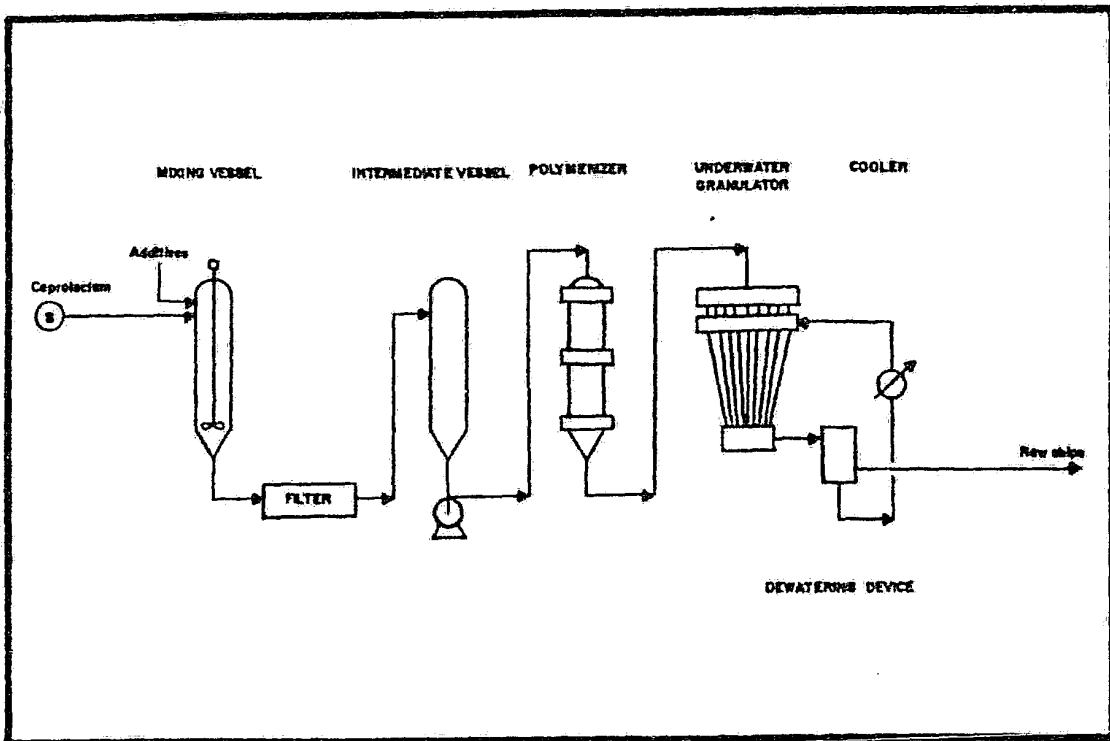
Descripción: La Caprolactama es polimerizada en la presencia de agua a temperatura elevada por el método del tubo-VK. Los pasos de prepolimerización son incluidos para acelerar la hidrólisis del monómero por elevación del contenido de agua y para reducir el tiempo total de la reacción, especialmente cuando las capacidades son grandes. Los aditivos - por ejemplo, agentes de dilución, de transferencia, catalizador y algunos agentes de modificación del polímero, pueden adicionarse a la solución del monómero. Un sistema moderno de mezclado ayuda a lograr flujo tipo Plug en los tubos VK.

El polímero es extruido en fibras y cortado en forma granular. El 10% de monómeros y oligómeros sin reaccionar -- son eliminados en una columna de extracción de operación continua por agua caliente a contracorriente. El polímero es eliminado del agua presente y secado continuamente en una columna de secado con Nitrógeno puro, seco y caliente, recirculando en flujo a contracorriente. El producto es enfriado y enviado a los sacos de almacenamiento.

La viscosidad relativa del polímero a partir de éste proceso puede ser del rango de 2.3 a 7.0, cuando se aplica una post-condensación en la etapa del secado.

Este proceso también puede ser usado para producir - copolilactamas de éstos componentes puros: PA6, PA66, PA9, - PA10 y PA12.

Procesos intermitentes y continuos son disponibles para cubrir con todos los requerimientos de grados de polímero, flexibilidad en la producción y tamaño óptimo de la planta. - El alto grado de instrumentación permite una operación totalmente automática de la planta con un mínimo de operarios. Se disponen de varios métodos para la recuperación de monómero - de los extractos y residuos del polímero que contribuyen a mi nimizar los costos de las materias primas.



671

**NYLON 6** - INVENTA AG.

FIG. No. 4-119

PARAFINAS CLORADASMaterias Primas:

N-PARAFINAS

CLORO

## Disponibilidad:

PEMEX tiene en fase de Ingeniería una Planta de N-Parafinas ( $C_{14}-C_{17}$ ) con capacidad de 20,000 toneladas anuales.

En cuanto a Cloro se refiere su estructura productiva no es satisfactoria ya que durante el período 77-81 se importaron un promedio de 31859 toneladas/año, para cubrir la demanda requerida, de la cual 32 % corresponde a PEMEX.

PARAFINAS CLORADAS

Tecnología: WINTERSHALL AG

Aplicación: Un proceso continuo para la producción de parafinas cloradas a partir de Cloro y Parafinas Normales - líquidas.

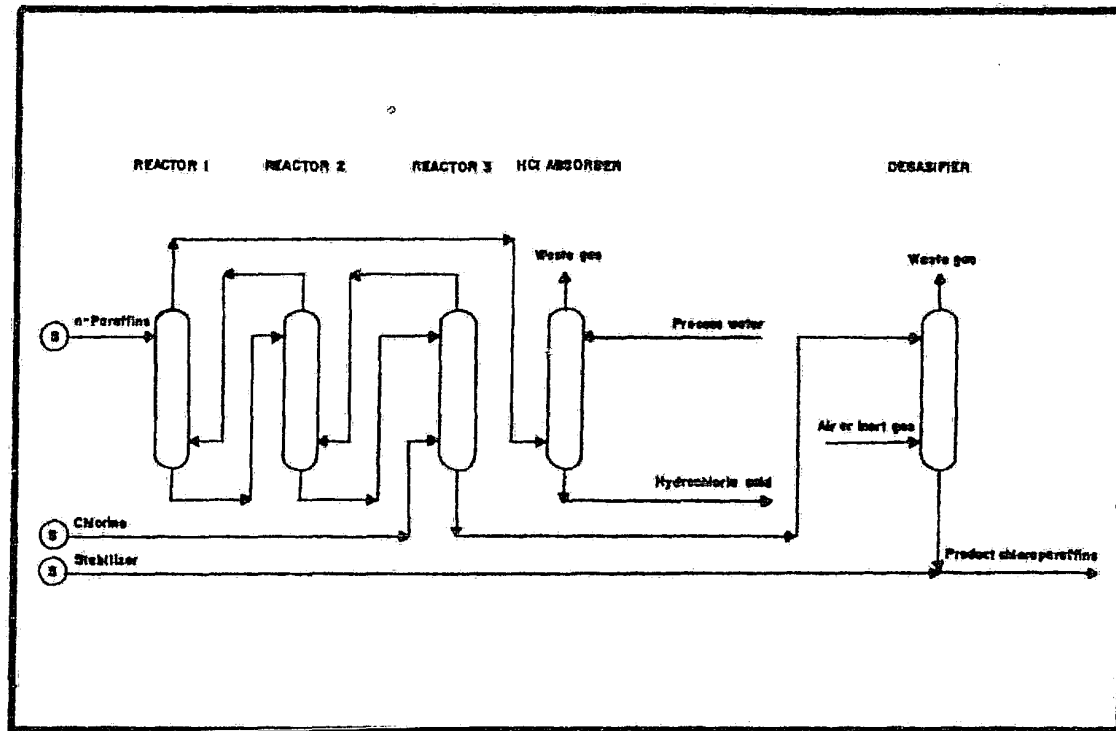
Descripción: Las parafinas cloradas con un contenido de cloro arriba del 70% son producidas por una nueva ruta continua de clorinación térmica de fase líquida. El proceso es disponible para fracciones de n-parafinas dentro del rango  $C_{10}-C_{30}$ . El proceso opera con una conversión de Cloro de cerca del 100%.

La clorinación toma lugar en tres reactores a baja presión entre 60 y 120°C.

El gas que entra al fondo de las columnas reacciona con el hidrocarburo alimentado.

El gas (Cloro) que entra al Reactor 3 reacciona con parafinas precloradas. El gas de salida del Reactor 3 entra al fondo del Reactor 2 y reacciona en el Reactor 2 con parafinas cloradas del Reactor 1. El gas de salida del Reactor 2 reacciona con la alimentación fresca de hidrocarburo, la cual entra por la parte superior del Reactor 1. El gas de salida del Reactor 1, el cual contiene HCl y muy pequeñas cantidades de Cloro, es utilizado directamente o bien convertido a ácido Hidroclorhídrico 30% técnico en un Absorbedor adiabático de HCl.

En casos especiales el gas de salida del Reactor 3 pasa a través de otro absorbedor de HCl para la eliminación del exceso de HCl y convertirlo a Acido Hidroclorhídrico.



574

# PARAFINAS CLORADAS - WINTERSHALL AG

FIG. No. 4.120

CICLOHEXANOEspecificaciones:

Comercialmente hay dos grados; un grado es el que contiene 2.25% de Metanol con un anticongelante y el otro grado es el que no contiene Metanol.

Mínimo punto de Congelamiento	°C 23
Rango de Ebullición °C	160-162.4
Cetonas como Ciclohexanona %, max	0.5
Fenol, %, max	0.01

CICLOHEXANO  
(TONELAJAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	38,030	37,578	29,180	39,718	44,128
IMPORTACION	9,864	11,897	20,321	10,136	7,898
EXPORTACION	-----	-----	-----	-----	-----
CONSUMO APARENTE	47,894	49,475	49,501	49,854	52,026
CRECIMIENTO C.A. %	3	3.3	0.05	0.7	4.3
CAPAC. INSTALADA	85,000	85,000	106,000	106,000	106,000

NOTAS: (1) Existe Proyecto por: 120,000 T/A Status: Ingeniería

(2) Las cifras de capacidad instalada se refiere a Cap. Nom.

(3) Productor: PEMEX.

Cuadro 4.59



A. 40  
**CUADRO**  
**CICLOHEXANO**  
**CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION**  
**(TONELADAS)**  
**1983-1990**

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
<b>CONSUMO</b>								
En la elaboración de:								
espelactam	60,960	123,116	131,255	137,972	144,971	152,245	159,609	167,595
otros consumos (1)	4,258	5,596	6,891	7,353	7,695	8,037	9,234	10,431
<b>CONSUMO TOTAL</b>	<b>65,218</b>	<b>128,712</b>	<b>138,146</b>	<b>145,325</b>	<b>152,666</b>	<b>160,282</b>	<b>168,843</b>	<b>178,026</b>
<b>OFERTA</b>								
Producción								
Planta I (106,000 T/A) Minatitlán	60,960	60,960	60,960	60,960	60,960	60,960	60,960	60,960
Planta II (120,000 T/A) La Cangrejera	-	48,000	100,000	108,000	120,000	120,000	120,000	120,000
<b>Producción Total</b>	<b>60,960</b>	<b>108,960</b>	<b>160,960</b>	<b>168,960</b>	<b>180,960</b>	<b>180,960</b>	<b>180,960</b>	<b>180,960</b>
<b>Déficit</b>	<b>4,258</b>	<b>19,752</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Excedente</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>22,814</b>	<b>23,635</b>	<b>28,294</b>	<b>20,678</b>	<b>12,117</b>	<b>2,934</b>

577

(1) En base al ciclohexano consumido en la elaboración de hule polibutadieno (171 kg/ton de polibutadieno)

CICLOHEXANO

Materias Primas:

GASOLINA

Disponibilidad:

Ver cuadro No.15A

CICLOHEXANO

REACCION:

El Ciclohexano se produce en dos formas generales, ya sea por recuperación directa de fracciones de petróleo ó por hidrogenación del Benceno.

El Ciclohexano que se recupera mediante la fraccionación de los líquidos del gas natural tiene una pureza de solo el 85%, ya que otros ingredientes del petróleo tales como el 2,2 Dimetilpentano, el Benceno y el 2,4 Dimetilpentano tienen punto de ebullición muy cercano al Ciclohexano. La pureza del Ciclohexano del petróleo puede aumentarse al 98% mediante una superfraccionación, pero aún es relativamente impuro si se compara con el Ciclohexano obtenido del Benceno.

Hidrogenación del Benceno.



La hidrogenación se hace menos favorable con un aumento en la temperatura y la  $\Delta F^{\circ}$  se vuelve positiva a 550°F, - lo que representa el límite superior de temperatura que se usa comercialmente.

Sin embargo, aún en éste punto, el contenido de Benceno en el equilibrio es solo de 0,01% ó menos, debido a la alta presión del Hidrógeno que se utiliza.

La cinética de la hidrogenación muestra una interesante correlación con la temperatura. Abajo de 230°F, la reacción ya sea en fase líquida ó gaseosa en el catalizador de Níquel,

es de orden cero con respecto al Benceno y de 1er. orden con respecto al Hidrógeno. Sin embargo, alrededor de  $390^{\circ}\text{F}$  la re acción es de 1er. orden con respecto al Benceno y de orden -cero con respecto al Hidrógeno. Este cambio en el orden indi ca que el Benceno es más fuertemente absorbido que el Hidrógeno a bajas temperaturas, pero a altas temperaturas ésta re lación se invierte.

### Proceso de Fabricación/Separación.

1) El proceso Phillips (U.S. Patent 3009002) que verifica la recuperación del Ciclohexano del gas natural, comprende de una fraccionación primaria y reformación que da como resultado una mezcla de Dimetilpentano, Ciclohexano, n-Hexano y otros hidrocarburos que ebulLEN. En éste rango, la mezcla se hidrogena para convertir cualquier cantidad presente de Benceno a Ciclohexano, sujetando la mezcla resultante a una reacción de isomerización para hacer que el Metil-ciclo~~pentano~~se convierta en Ciclohexano. La superfraccionación produce Ciclohexano de 98% de pureza.

### 2) Hidrogenación del Benceno.

Comercialmente la reacción se efectúa en fase líquida a temperaturas de 300 a 500<sup>o</sup>F y presiones de 300 a 550 psig - con empleo de un catalizador. Aunque se han empleado como catalizadores metales como el Platino, Paladio, Cobalto y Cobre, los catalizadores comerciales más usuales están formados por Níquel de 20 al 33% de concentración soportados en un óxido - refractario. El Benceno más el Hidrógeno fresco y el recirculado, se precalientan y se cargan al reactor catalítico, el afluente del reactor se enfria con alimento separándose el Ciclohexano producido por flasheo.

Parte del Ciclohexano se recircula para controlar la temperatura en el reactor.

La reacción es estequiométrica, con una pureza del 99.8 por ciento como mínimo, dependiendo de la pureza del Benceno. El principal problema en la operación comercial es evitar que el catalizador se envenene con los compuestos de Azufre, ya -

que un 0.01% de Tiofeno en el Benceno rápidamente inactivará el Níquel.

CICLOHEXANO

Tecnología: ARCO TECHNOLOGY INC.

Aplicación: Producción de Ciclohexano de alta pureza por hidrogenación catalítica de Benceno.

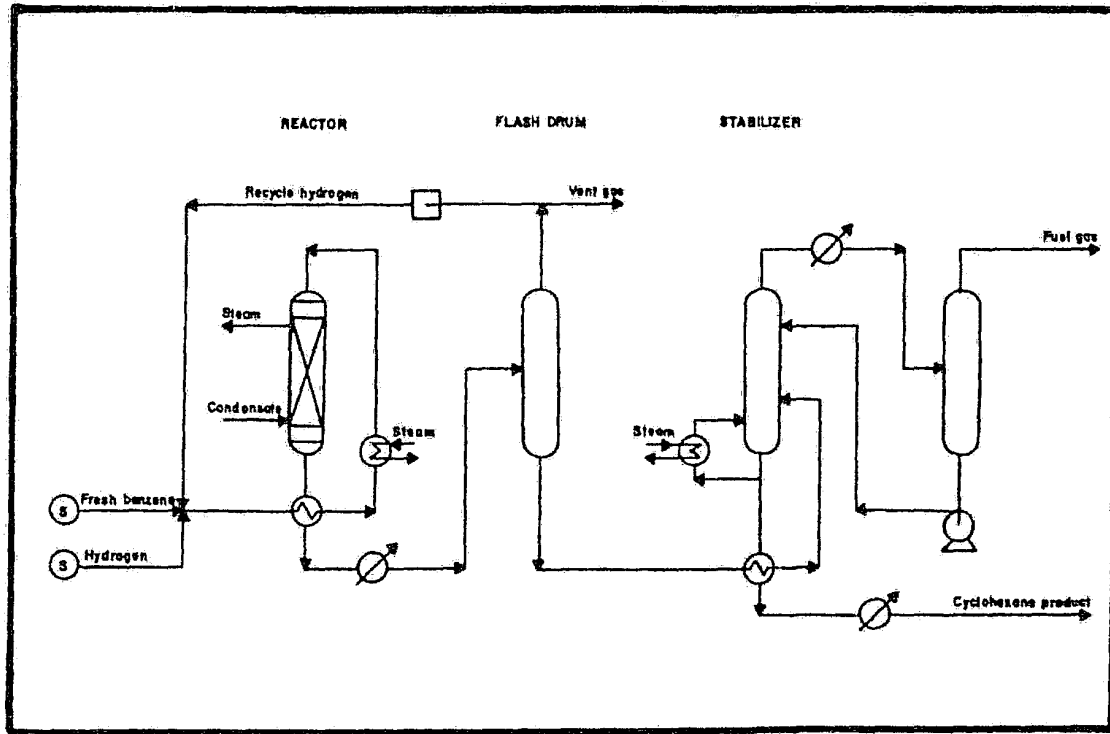
Descripción: Benceno fresco es hidrogenado catalíticamente en fase vapor sobre un catalizador especial de metal noble que produce esencialmente la conversión completa por paso y el rendimiento teórico del Ciclohexano. El Benceno fresco es combinado con Hidrógeno de "make up" y de recirculación y precalentado antes de entrar al reactor. El reactor es diseñado especialmente para asegurar la conversión completa de Benceno proporcionando el flujo tipo Plug.

El diseño del reactor también elimina la necesidad de recircular el Ciclohexano.

El control de la temperatura es mediante el uso de generación de vapor, eliminando así el calor de la reacción.

El efluente del reactor intercambia calor con la alimentación enfriándose así antes de entrar al separador gas-líquido. La mayor parte del Hidrógeno gaseoso es recirculado y parte venteado. El líquido separado es enviado a un estabilizador en donde los compuestos ligeros son obtenidos en la parte superior, y la corriente del fondo es el producto Ciclohexano puro.

Rendimientos: La conversión del Benceno es aproximadamente del 99.9% y el rendimiento a Ciclohexano es cuantitativo. El catalizador de la hidrogenación y las condiciones de reacción son seleccionados para inhibir la isomerización del Ciclohexano y forme Metilciclopentano.



**CICLOHEXANO** - ARCO TECHNOLOGY INC.

FIG. No. 4, 121



Sistemas Auxiliares

Por 45,000 Ton. met/año de Ciclohexano.

Potencia, Kwh	120
Vapor, Kg/hr	1300
Vapor (Generado), Kg/h	7700
Agua de Enfriamiento ( $\Delta T=17^{\circ}$ ) m <sup>3</sup> /hr	45

Catalizador y Químicos: 3 años mínimo (vida del catalizador)

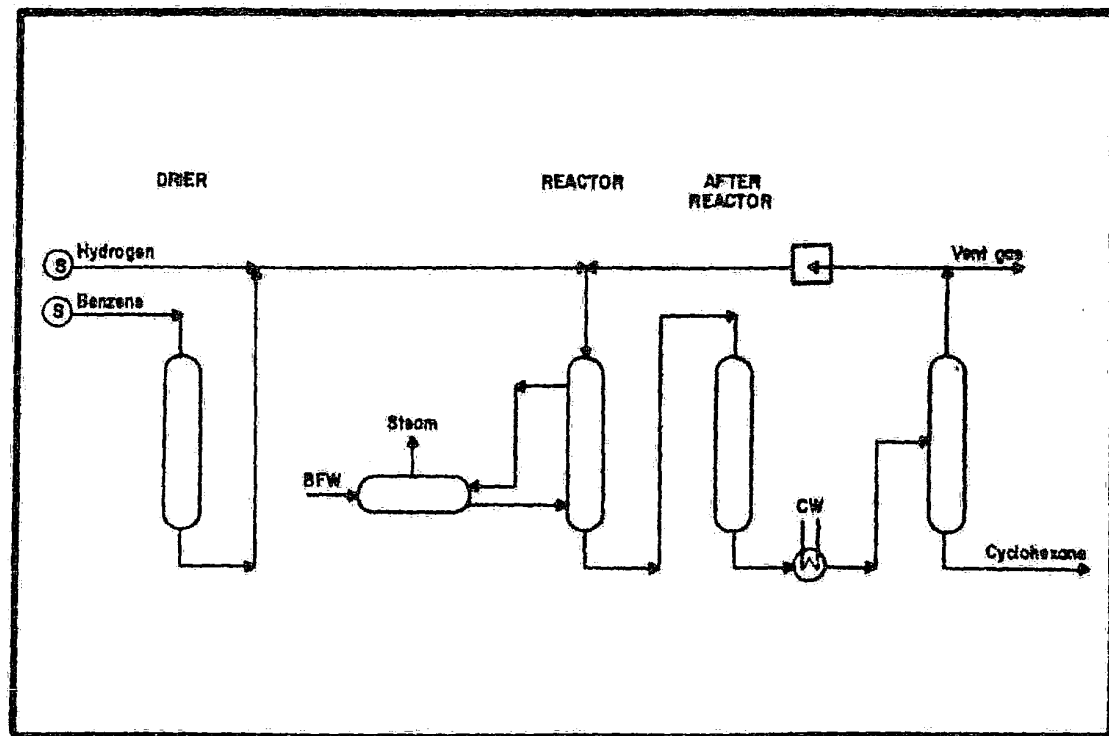
CICLOHEXANO

Tecnología: STAMICARBON B.V.

**Aplicación:** Un proceso para la hidrogenación catalítica en fase gaseosa de Benceno para la obtención de Ciclohexano de alta pureza.

**Descripción:** A una presión de 25 a 30 atm., y una temperatura de aproximadamente 400°C, el Benceno es casi completamente convertido a Ciclohexano con una eficiencia de 99%. - El calor de reacción es utilizado para la producción de vapor de 10 atm g.

El Benceno alimentado deberá estar libre de agua para prevenir daños al catalizador de metal noble; razón por la cual el Benceno es secado antes de procesarlo. Puesto que solamente es formada una pequeña cantidad de subproducto, no se requiere de una purificación futura del Ciclohexano. El Hidrógeno no necesariamente debe ser 100% puro, y puede contener inertes.



587

**CICLOHEXANO - STAMICARBON B.V.**

FIG. No. 4.122

Servicios Auxiliares

Por 1,000 Kg. de Ciclohexano

Potencia

20 Kwh

Vapor

350 Kg

Vida del catalizador

Más de 7 años.

## CICLOHEXANO

Tecnología: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

Aplicación: Hidrogenación catalítica en fase líquida de Benceno para producir Ciclohexano de alta pureza a partir de Benceno y gas rico en Hidrógeno.

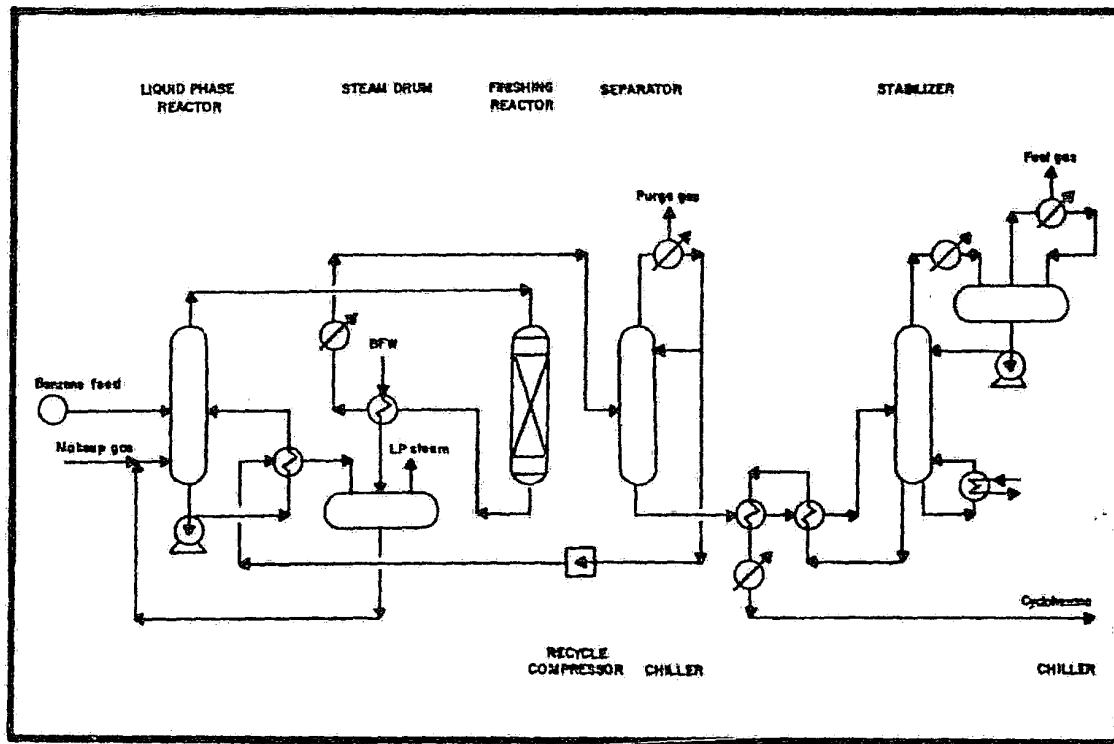
Descripción: La hidrogenación es casi lograda en un reactor de fase líquida donde el catalizador es colocado en suspensión por una bomba externa. El calor en exceso es eliminado en un cambiador donde se produce vapor de baja presión. Una pequeña porción del catalizador actúa como reactor final cuando la conversión en el reactor principal cae por debajo de los niveles requeridos debido a una causa accidental ó -- cuando el catalizador tiene que ser cambiado.

Después de la condensación, el efluente del reactor es flasheado en un separador de alta presión. Un estabilizador elimina Hidrógeno y otros gases ligeros disueltos.

Dependiendo de la composición del gas rico en Hidrógeno y precio, el gas flasheado del separador puede recircularse al reactor principal para así lograr un mejor uso del Hidrógeno contenido en la alimentación.

Los rendimientos obtenidos del Ciclohexano a partir del Benceno son prácticamente estequiométricos.

La pureza del Ciclohexano producido depende de la pureza del Benceno alimentado.



690

**CICLOHEXANO - INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**

FIG. N<sup>o</sup>. 4.123

Servicios Auxiliares

Por 100,000 Ton. Met./año de Ciclohexano

Electricidad	135 Kwh/hr
Agua de Enfriamiento ( $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$ )	40 m <sup>3</sup> /h
Consumo de vapor (MP)	1.07/hr
Producción de vapor (BP)	11.8 t/hr
Medio de Calentamiento	11,000 Kcal/hr

CICLOHEXANO

Tecnología: TORAY INDUSTRIES

Aplicación: Un proceso para la manufactura de Ciclohexano a partir de Benceno.

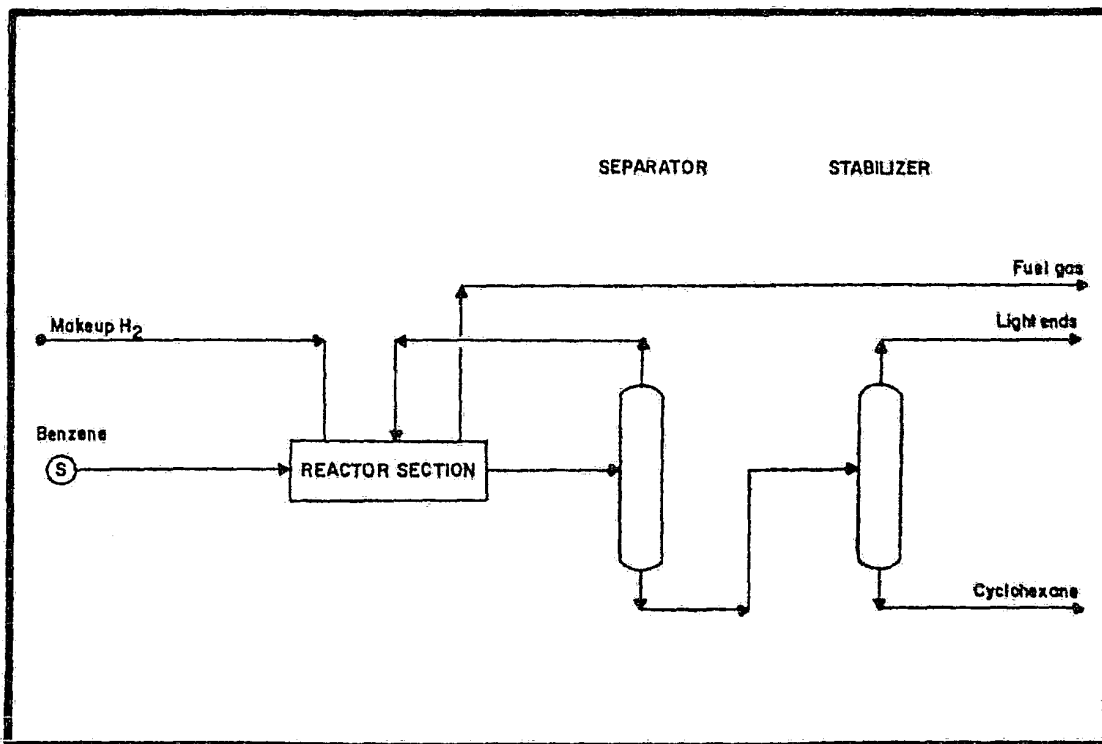
Descripción: El proceso usa hidrogenación catalítica en su método único en fase vapor para hidrogenar el Benceno y obtener Ciclohexano de alta pureza.

Siempre la reacción es altamente exotérmica, y el reactor es diseñado para una eliminación económica del calor y un control uniforme de la temperatura. La selección del sistema de reactor apropiado y la optimización del sistema global hace posible selectividades elevadas de 99.7% del valor teórico de Benceno a Ciclohexano y utilización de Hidrógeno a un valor teórico de sobre 97%.

El catalizador utilizado mantiene una alta actividad y tiene una larga vida. Tiene también fuerte resistencia a varios venenos, especialmente compuestos de Azufre e inhibe reducciones que formen impureza como parafinas.

Otra característica del proceso son los altos requerimientos de  $H_2$  y bajos consumos en servicios. El proceso puede reducir la concentración de  $H_2$  en el gas neto de salida a menos de 10% mol.





693

**CICLOHEXANO-TORAY INDUSTRIES, INC.**

FIG. No. 4.124

Sistemas Auxiliares

Por Ton. de Ciclohexano

Vapor, 5 Kg/cm <sup>2</sup> (tons)	0.11
Vapor, 10 Kg/cm <sup>2</sup> (tons)	0.40
Vapor, 20 Kg/cm <sup>2</sup> (tons)	0.10
Vapor Recuperado (tons) Min. 2.5 Kg/cm <sup>2</sup>	0.94
Agua de Enfriamiento (tons)	8.6
B.F.W. (tons)	0.94
Energía Eléctrica Kwh	0.80

CICLOHEXANO

Tecnología: UOP PROCESS DIVISION, UOP INC.

Aplicación: Un proceso para la hidrogenación catalítica de Benceno para producir Ciclohexano de alta pureza. El proceso es también capaz de convertir Tolueno y aromáticos elevados a sus respectivas cicloparafinas.

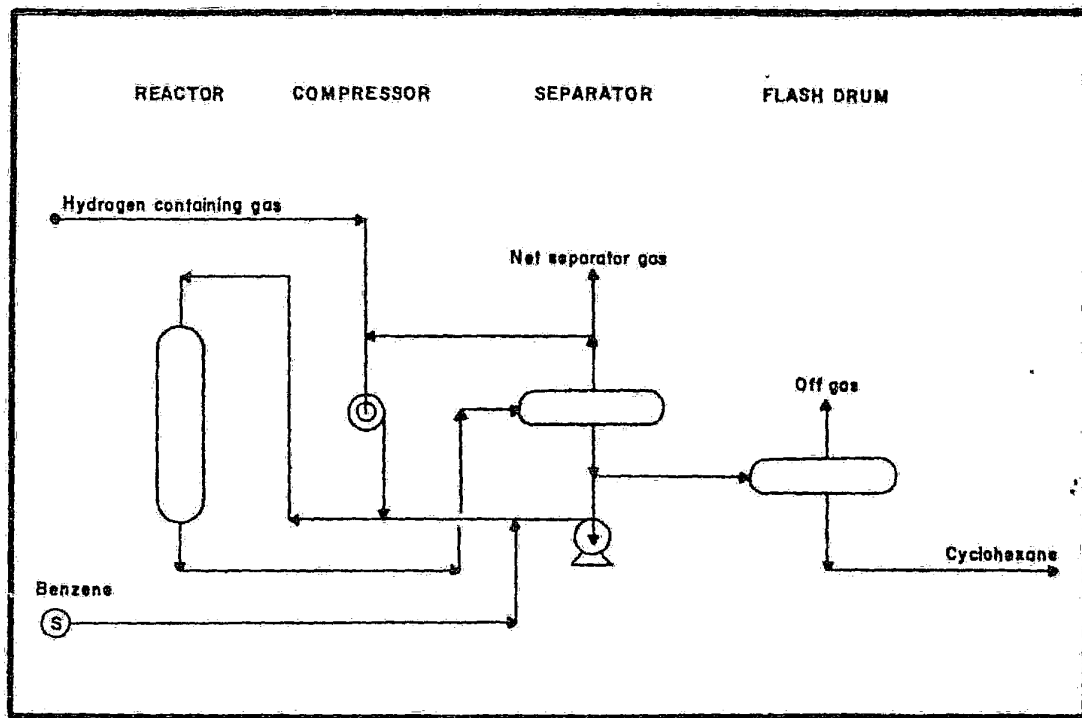
Carga: Benceno y gas conteniendo Hidrógeno.

Producto: La pureza del Ciclohexano es una función de la pureza del Benceno alimentado, como es el caso cuando es producido por una unidad de sulfonación, tendrá una pureza de +99.8%.

Descripción: El Benceno alimentado, Ciclohexano de recirculación e Hidrógeno fresco y de recirculación son llevados a la temperatura de reacción y cargados al reactor. La conversión del Benceno a Ciclohexano es estequiométrica. El efluente del reactor, después de intercambiar calor con la alimentación, es cargado al separador. El gas del separador es recirculado al reactor, siendo una pequeña corriente del gas eliminada si se requiere, para purgar los inertes del Hidrógeno de "make up".

Una parte del Ciclohexano del separador es recirculado al reactor para ayudar en el control de la temperatura de reacción. El Ciclohexano producido es flasheado y/o estabilizado para eliminar los hidrocarburos ligeros.

Condiciones de Operación: Moderadas permitiéndolo el uso de equipo convencional a través de la planta.



596

**CICLOHEXANO-UOP PROCESS DIVISION, UOP INC.**

FIG. 11b. 4, 12 5

ANHIDRIDO FTALICOEspecificaciones:

Acido Ftálico	0.01% max
Anhídrido Maléico	.03-.05 % max
Acido Benzóico	.02-.05% max
Color	5-10 Hazen (APHA)
Punto de solidifi- cación	131°C

ANHIDRIDO FTALICO

(TONELADAS)

	1977	1978	1979	1980	1981
PRODUCCION	21,062	23,819	26,605	27,220	28,318
IMPORTACION	-----	-----	-----	4,884	4,479
EXPORTACION	1,942	1,387	319	-----	-----
CONSUMO APARENTE	19,120	22,432	26,286	32,104	32,792
CRECIMIENTO C.A. %	1.9	17.3	17.2	22.1	2.1
CAPAC. INSTALADA	30,900	32,100	32,100	33,000	33,000

NOTAS: (1) Productores: OSELANEST MEXICANA S.A.  
LUCATON S.A.  
SINTESIS ORGANICAS S.A.

Cuadro 4.61

247  
**CUADRO**  
**ANHIDRIDO FTALICO**  
**CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION**  
**(TONELADAS)**  
**1983-1990**

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Consumo en la elaboración de:								
plastificantes	24,740	28,080	32,160	35,430	39,680	44,440	49,770	55,750
resinas alifáticas	9,310	10,090	10,985	11,820	12,708	13,654	14,661	15,734
resinas poliéster	6,231	6,784	7,418	8,008	8,637	9,307	10,020	10,779
Proyección de la demanda	40,281	44,954	50,563	55,258	61,025	67,401	74,451	82,263
Capacidad instalada	74,700	94,700	94,700	94,700	94,700	94,700	94,700	94,700
Producción	40,281	49,954	55,563	60,258	66,025	72,401	79,451	87,263
Excedente	-	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000

(1) Se considera que se exportaría el 10% de la producción en el año 1984, manteniéndose esta cifra constante hasta 1990

ANILINDO ETALICOMateriales Primas:

## ORTO-XILENO

## Disponibilidad:

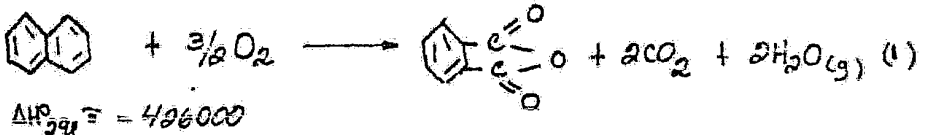
Se espera tener una Integración completa de su materia prima, o-Xileno, con la Planta Fraccionadora de Aromáticos II La Cangurejera con capacidad para producir 55,000 toneladas anuales de o-Xileno programada para iniciar su operación en 1982 y con la Fraccionadora de Xilenos (55,000 T/A - o-Xileno) actualmente en fase de planeación y programada para iniciar su operación en Enero de 1986. (Ver cuadro Fo.-4.32A ).



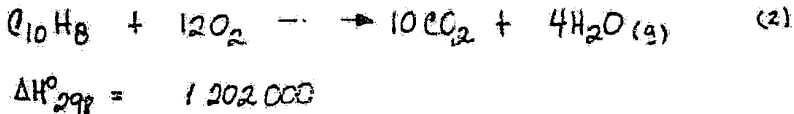
ANHIDRIDO FTALICO

## REACCION.

## 1) Oxidación catalizada del Naftaleno



La principal reacción secundaria es la oxidación compuesta de acuerdo con la ecuación:



Hasta después de la Segunda Guerra Mundial, el catalizador estandar usado en los Estados Unidos consistió de 10% de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sobre un soporte inerte que puede ser la Alúmina ó Sílica. Después se pensó que el catalizador debe estar libre de álcalis y óxidos metálicos, puesto se creía que éstos últimos originaban una degradación en la actividad del catalizador. Sin embargo, después de la Segunda Guerra se supo que el catalizador utilizado en Alemania estaba formado por 10%  $\text{V}_2\text{O}_5$  y 20 a 30% de Sulfato de Potasio sobre un soporte tal como gel-de Sílice y que éste catalizador era notablemente superior al utilizado en los Estados Unidos. Evidentemente pequeñas cantidades de álcali disminuyen la actividad del Vanadio, pero cantidades grandes lo mejoran.

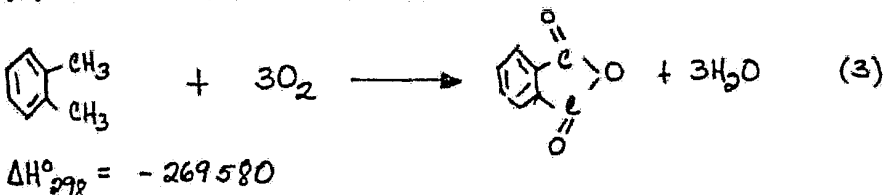
Longfield y Dixon han resumido los procesos de oxidación de aromáticos. Las reacciones más importantes en la oxidación del Naftaleno son: (1) Oxidación de Naftaleno a Anhidrido Ftálico; (2) oxidación del Naftaleno a 1,4 Naftaquinona;

(3) oxidación de la 1,4 Naftaquinona a Anhídrido Ftálico; —  
 (4) oxidación de los productos primarios a Anhídrido Maléico;  
 (5) combustión completa a Dióxido de Carbono y agua. Si bien las reacciones (1) y (2) se realizan a velocidades casi iguales, la mayor parte de la Naftaquinona que se forma se reoxida a Anhídrido Ftálico. La velocidad de oxidación a Anhídrido Maléico es pequeña comparada con la oxidación a Anhídrido Ftálico. Con los catalizadores mejorados de que ahora se dispone — solo pequeñas cantidades de Naftaquinona y Anhídrido Maléico — se obtienen en la producción de Anhídrido Ftálico.

La cinética de la oxidación del Naftaleno ha sido estudiada por diferentes investigadores usando ecuaciones de velocidad diferenciales e integradas. Existe el acuerdo general que la velocidad de oxidación depende de la presión parcial — tanto del Naftaleno como del Oxígeno y de que es del orden intermedio entre 0.5 y 1.0. Sin embargo, la reacción es bastante compleja, puesto que hay evidencia de que el orden de la reacción cambia con la presión y que los productos pueden inhibir la reacción. El mejor valor de la energía de activación para la oxidación tanto del Naftaleno como de la Naftaquinona es de 26000 a 30000 cal./mol.

El mecanismo de oxidación parece ser una interacción directa con el catalizador de Vanadio para formar óxidos menores, tales como el  $V_2O_4$  y el  $V_2O_3$ , seguida de una reoxidación del catalizador a una valencia +5 por el Oxígeno.

(2) Oxidación del o-Xileno.



La oxidación del o-Xileno sólo requiere pequeñas modificaciones en la naturaleza del catalizador y en las condiciones de operación; de hecho, algunas plantas se construyen empleando un catalizador combinado que permite usar cualquiera de las dos materias primas.

### Procesos de Fabricación/Separación.

Comercialmente se emplean dos métodos para la fabricación del Anhídrido Ftálico. En el primero, se usa un reactor de lecho fijo formado con tubos verticales que se llenan con el catalizador y que se enfrían recirculando ~~sal~~ fundida por afuera de los tubos. En el segundo método, se utiliza un catalizador de lecho fluidizado, en el cual el enfriamiento se lleva a cabo mediante serpentines colocados en la cama catalítica ó secando continuamente el catalizador a un enfriador externo. El control de la temperatura es extremadamente crítico, puesto que las reacciones secundarias son más exotérmicas que las que se desean. El calor de reacción teórico es alrededor de 6000 BTU/lb de Naftaleno consumido, pero el calor real desprendido es de 8000 BTU/lb de Naftaleno debido a las reacciones secundarias. La figura No. 4.126 es un diagrama de flujo típico del proceso, y la tabla No. 4.11 indica las condiciones de operación y rendimiento. Nótese que de acuerdo con la práctica estándar, el rendimiento como libras de Anhídrido Ftálico por 100 libras de Naftaleno, y no en términos del rendimiento estequiométrico. Expresado en esta forma, el máximo rendimiento posible es de 115.6 lb. de Anhídrido Ftálico por 100 lb. de Naftaleno.

La materia prima (Naftaleno u o-Xileno) se vaporiza y se mezcla con aire, pasando sobre un catalizador, condensándose el Anhídrido Ftálico de los efluentes. Se usa una cantidad importante en exceso de aire que varía hasta un 6% del teórico; esto favorece la rápida y completa oxidación de la materia prima y permite una operación inferior al límite explosivo de los hidrocarburos.

El producto final se purifica por destilación al vacío. La pureza del producto es de 99.5% como mínimo, con un contenido de 0.1% de Anhídrido Maléico y trazas de Naftaquinona. Comercialmente los rangos de rendimiento son de 94 lb. por cada 100 de Naftaleno.

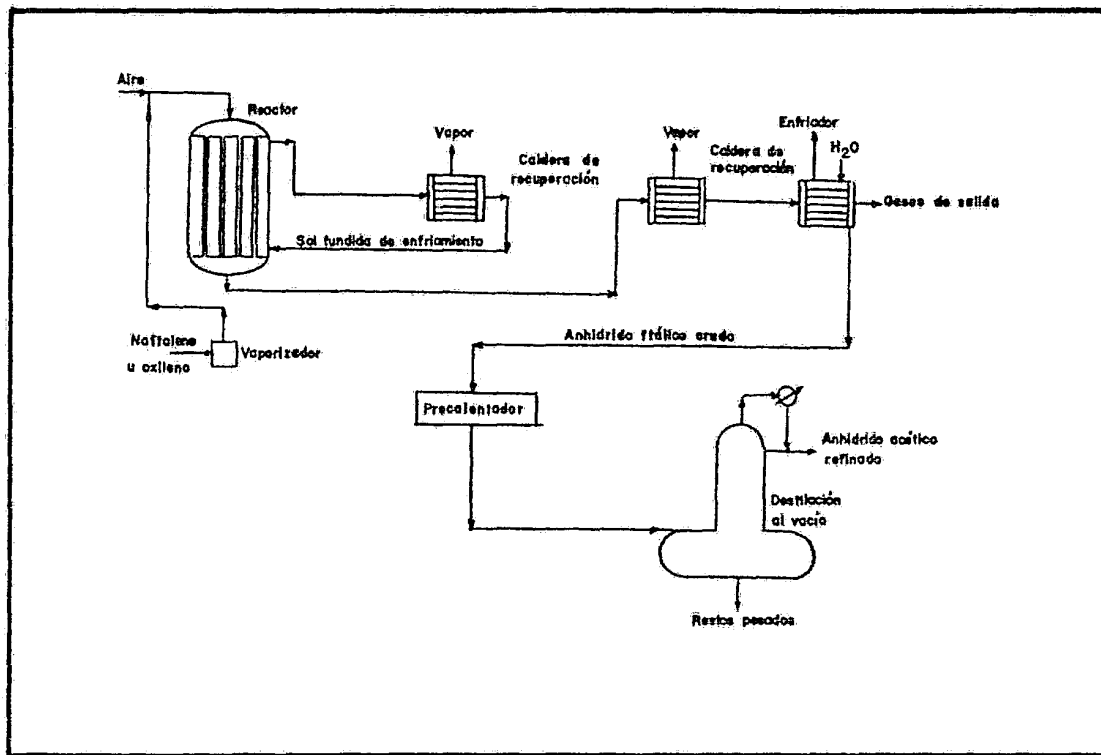


Fig. No.4.16 Diagrama de flujo típico para el proceso del Anhidrido Ftálico.

Catalizador	Lecho fijo		Fluidizado	
	Conven- cional	Alemán	Conven- cional	Alemán
Temperatura, °F	750-885	845-705	680	700
Presión, psig	25	7.5	15	15
Tiempo de contacto, seg	0.6	4.2	19	19
Lb de aire/lb de $C_{10}H_8$	25-30	30	15	15
Lb de carga/(hr)(pie <sup>2</sup> ) sección transversal	39	15	18	18
Lb de carga/(hr)(pie <sup>3</sup> ) volumen del reactor	20	2	1	1
Lb de catalizador/lb de carga/hr	5.9	13.4	37.5	37.5
Rendimiento, AF crudo	80	104	60	100

Tabla no. 4.11

## ANHIDRIDO FTÁLICO

Tecnología: BASF AG.

Aplicación: Un proceso para la producción de Anhídrido Ftálico a partir de o-Xileno y aire.

Descripción: El o-Xileno es oxidado con aire en un reactor catalítico de lecho fijo. El aire filtrado es comprimido y pasado a través de un precalentador. El o-Xileno es precalentado y vaporizado por inyección de la corriente de aire-caliente. La mezcla o-Xileno/aire pasa a través del reactor multitubular lleno de catalizador. La oxidación exotérmica a Anhídrido Ftálico toma lugar a relativamente baja temperatura en un catalizador de alta selectividad. El calor de reacción es utilizado para la generación de vapor. Solamente una parte del vapor producido es utilizado en la planta; el excedente puede ser exportado.

Los gases de salida del reactor son preenfriados y pasados al sistema de separación donde el Anhídrido Ftálico desublima en los compresores switches los cuales son enfriados ó calentados en un ciclo de tiempo controlado automáticamente. Durante la descarga los condensadores switch son enfriados por un aceite. Después de la descarga el Anhídrido Ftálico crudo es recuperado por fundición en un cambiador de tubos aletados por circulación del aceite de calentamiento de los condensadores y colectando el producto crudo en un tanque.

El gas de salida de los condensadores de separación contiene pequeñas cantidades de subproducto y algunas trazas de Anhídrido Ftálico. Por ésta razón debe ser limpiado ya sea con agua ó por incineración catalítica ó térmica. El agua separada contiene principalmente Acido Maléico, el cual puede -



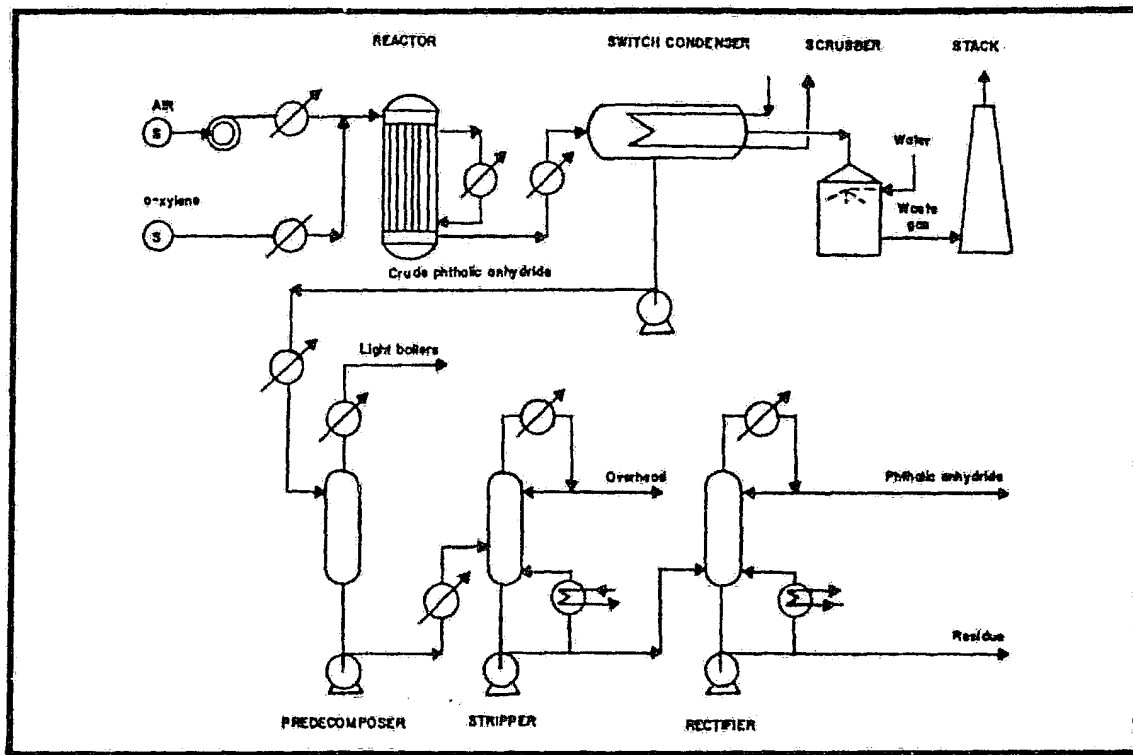
resultar económico eliminarlo mediante otros procesos desarrollados por la BASF. Combinando ambos procesos no hay agua desperdicio a la descarga.

El Anhídrido Ftálico crudo es bombeado de los tanques de almacenamiento a una sección de precalentamiento térmico -- para convertir las pequeñas cantidades de Acido Ftálico a Anhídrido. El Anhídrido Ftálico crudo es entonces alimentado -- continuamente a dos etapas de destilación.

Catalizador: Un desarrollo nuevo del catalizador permite el incremento del o-Xileno cargado a  $60 \text{ g/m}^3$  de aire comparado con  $40 \text{ g/m}^3$  para el catalizador estándar.

Rendimiento y Calidad del Producto: La alimentación -- es o-Xileno comercial de por lo menos 95% de pureza. El nuevo catalizador para altas concentraciones de o-Xileno da rendimientos de 109 kg de A.F. puro por cada 100 kg de o-Xileno (calculado como 100% de contenido de o-Xileno).

Como subproducto aproximadamente 5 kg de Anhídrido Maléico pueden ser recuperados por cada 100 kg de A.F. .



710

# ANHIDRIDO FTALICO - BASF AG

FIG. No. 4.127

## Calidad del Producto:

AF	99.9% min.
Acido Ftálico	0.01% max.
Anhidrido Maléico	0.03% max.
Acido Benzóico	0.02% max.
Color del Material	5 Hazen (APHA)
Estabilidad calórica	10-20 Hazen (APHA)
Punto de Solidificación	131°C

ANHIDRIDO FTÁLICO

Tecnología: VON HEYDEN

Aplicación: Producción de Anhídrido Ftálico a partir de o-Xileno ó Naftaleno con un catalizador particular especial para ambos tipos de alimentación.

Producto: Anhídrido Ftálico 99.9%; Anhídrido Maléico max. 0.05%; Acido Benzóico 0.05%; color: 5-10 Hazen (APHA) ; prueba calorífica: 10-20 Hazen; punto de solidificación: 131-grados Centígrados.

Descripción: El aire de oxidación filtrado y comprimido a 7-10 psig es calentado a 140-160°C y cargado con Naftaleno u o-Xileno evaporado.

La mezcla de Naftaleno u o-Xileno entra al reactor - con tubos verticales conteniendo el catalizador en forma granular. Una sal fundida circula alrededor de los tubos eliminando el calor de reacción y manteniendo condiciones constantes de temperatura. El calor de reacción es utilizado para la generación de vapor de alta presión.

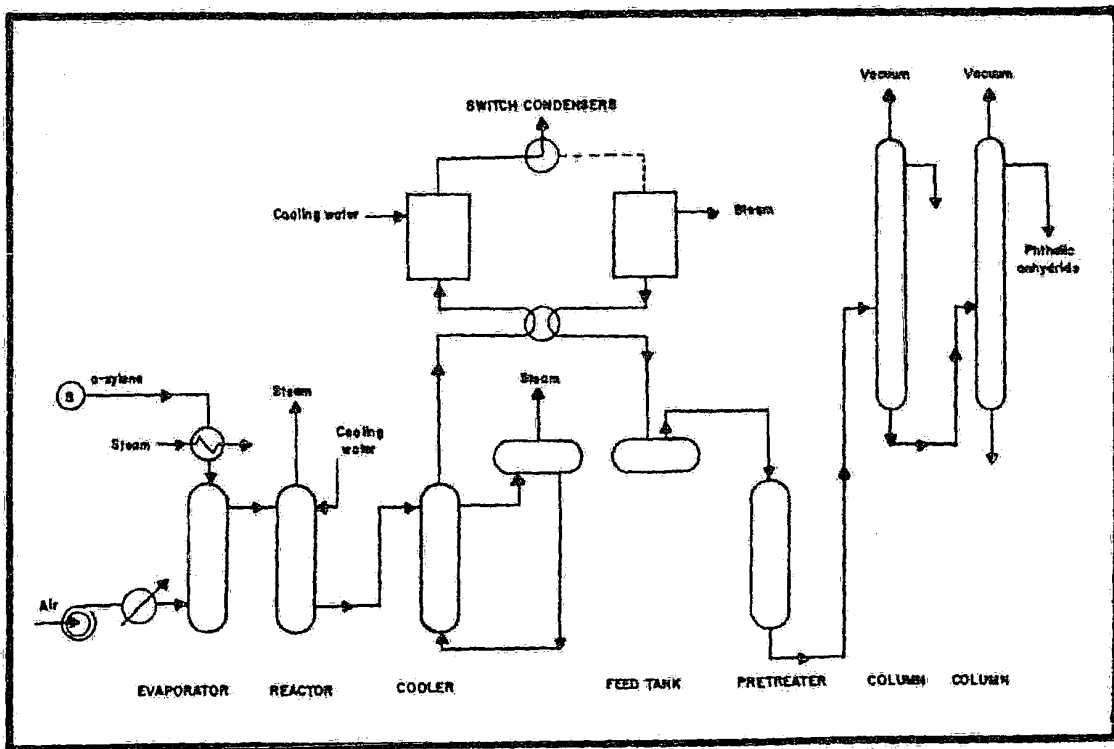
El efluente del reactor conteniendo vapores de Anhídrido Ftálico es preenfriado en un sistema de generación de calor de desperdicio. Para enfriamiento futuro del Anhídrido Ftálico éste es sublimado en condensadores switch con tubos-aletados diseñados especialmente.

El Anhídrido Ftálico crudo depositado sobre la superficie de condensación es periódicamente fundido y descargado a los tanques. El gas efluente es descargado a la atmósfera después de tratarlo con agua ó de quemarlo.

El A.F. crudo es precalentado a presión atmosférica ó presión reducida, para ser alimentado al sistema de destilación a vacío. Las impurezas de bajo y alto punto de ebullición son eliminadas y el A.F. puro es obtenido como destilado.

Rendimientos: Dependiendo de la calidad de la alimentación, 105-109 libras de Anhídrido Ftálico por 100 lbs. de o-Xileno; 94-98 lbs. de A.F. por 100 lbs. de Naftaleno.

El catalizador proporcionado tiene una vida de más de tres años. Las cargas de mantenimiento son aproximadamente 2% de la inversión del equipo de la planta. La capacidad de un reactor es de 80 millones de libras/año.



# ANHIDRIDO FTALICO-VON HEYDEN

FIG. 110. 4,128

ANHIDRIDO FTÁLICO

Tecnología: RHONE-POULENC S.A.

Aplicación: Un proceso para la producción de Anhídrido Ftálico a partir de o-Xileno y aire.

Descripción: El o-Xileno es mezclado con aire y oxidado en un reactor tubular lleno de catalizador. Después del enfriamiento en dos cambiadores de calor, los gases son enviados a los condensadores tipo switch para condensar el Anhídrido Ftálico en forma sólida. Después de la fundición, el Anhídrido Ftálico es sometido a calentamiento y a tratamiento químico y purificado continuamente en dos etapas de la sección de refinación.

El catalizador original y la tecnología desarrollada por Rhone-Poulenc proporciona condiciones seguras de la oxidación del o-Xileno concentrado en el aire alimentado.

Para una capacidad dada de Anhídrido Ftálico, la cantidad de aire necesario es mucho menor que para procesos convencionales, así como la caída de presión.

Como consecuencia los recipientes para la oxidación y la condensación son pequeños en relación a los procesos usuales, así como su costo de inversión.

El calor de reacción es utilizado para la generación de vapor de alta presión el cual es usado para accionar el soplador de aire a través de una turbina de vapor, lo cual proporciona vapor de media presión, siendo suministrado al exterior de la planta. El principal consumo de energía del proce-

so el cual es el debido a la compresión de aire no requiere de electricidad. Solamente 150 kw-hr/ton. son requeridos para la producción de A.F., comparando con los 1000 kw-hr/ton. necesarios en rutas convencionales. 3.5 ton. de vapor (160 psi) son exportados por una tonelada de Anhídrido Ftálico.

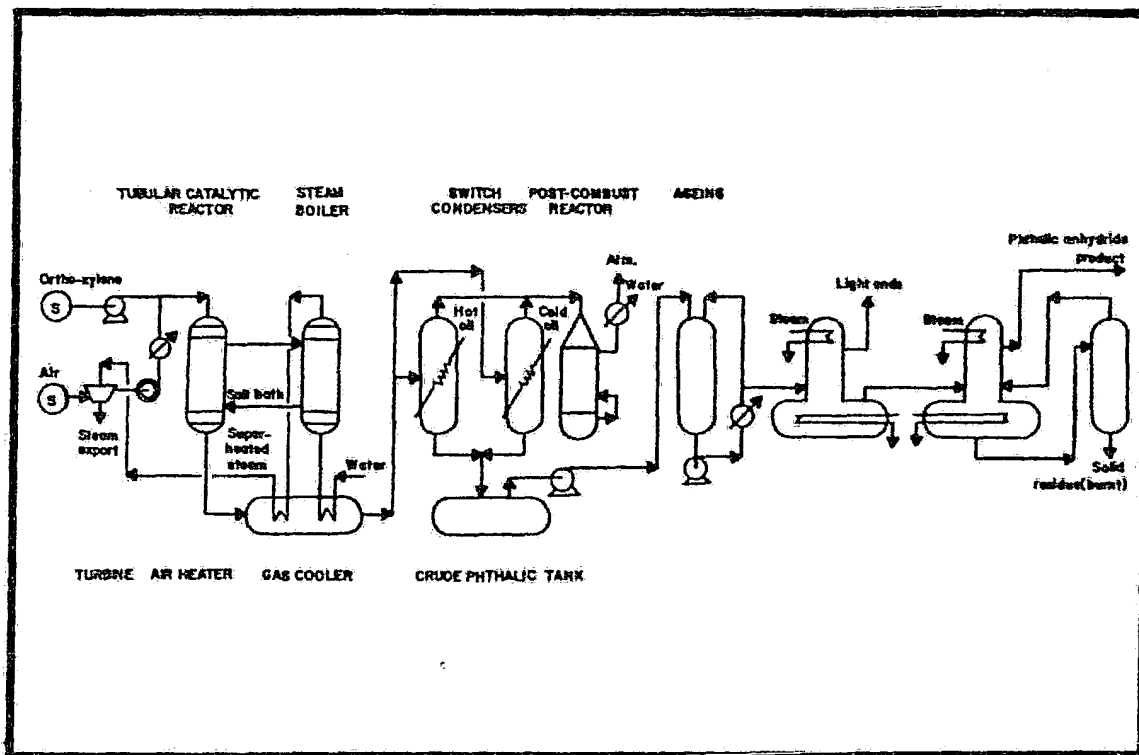
No Contaminación: Después de la condensación, los gases conteniendo orgánicos (anhídridos, aldehidos, hidrocarburos) y Monóxido de Carbono son separados. Una parte de los orgánicos (ácidos, anhídridos y materiales solubles en agua) -- pueden ser eliminados por separación con agua. Para plantas de capacidades mayores, el Anhídrido Maléico ó Acido Fumárico pueden ser recuperados a partir de ésta solución ácida, pero generalmente cada recuperación no resulta a veces económica. Después de la separación, los gases residuales son de contaminación peligrosa. Rhone-Poulenc han desarrollado un sistema catalítico para completar la oxidación a baja temperatura de los gases residuales. No se requiere de combustible, y la reacción es térmicamente suficiente.

Todos los productos ligeros que provienen de la sección de refinación son quemados en el dispositivo mencionado. Las impurezas de compuestos pesados son eliminadas en forma granular ó bien son quemados.

Rendimientos: 925 kg. de o-Xileno puro se obtienen -- por 1000 kg. de Anhídrido Ftálico.

Calidad del Producto : Pureza de 99.9% y puntos de solidificación mayores a 131°C.





717

# ANHIDRIDO FTALICO - RHONE-POULENC S.A.

Fl. No. 4.123

ALCOHOL POLIVINILICOEspecificaciones:

Tipo: Película

Sp<sub>gr</sub> 1.21

Resistencia a la	M/D	T/D
tensión, 100 psi	17	55

Elongación, % 300

Resistencia al  
desgarramiento, g/mil 1000

Absorción de Agua, % 35

MVTR 80

M/D = Dirección de la máquina

T/D= Dirección transversal

MVTR= Velocidad de transmisión de  
vapor húmedo, g/ (24 hr) (100 in<sup>2</sup>)  
para 1 mm de espesor.

g/mil: ( ASTM D 1709 )



ALCOHOL POLIVINILICOMaterias Primas:

ACETATO DE VINILO

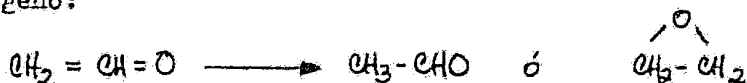
Disponibilidad:

Se espera el inicio de su Integración para el año de 1984 cuando entre en operación la Planta de Alcohol Polivinílico por parte de la Empresa Polivin con capacidad de 3,000-toneladas anuales (Ver cupero No.4.63 )

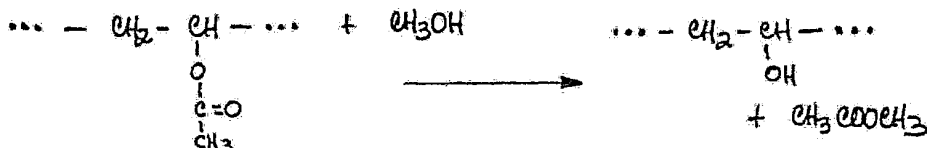
ALCOHOL POLIVINILICO

REACCION:

El monómero del Alcohol Polivinílico no existe debido a que cualquier reacción química que sea capaz de producir alcohol vinílico produce en su lugar ya sea Acetaldehído u Oxido de Etileno mediante un intercambio tautomérico de un átomo de Hidrógeno:



Sin embargo, el polímero del Alcohol Polivinílico es muy estable, y puede producirse a partir del Acetato de Vinilo mediante una reacción de Alcohólisis, la que involucra ---reemplazamiento de los grupos Acetilos por grupos hidroxilos.--- Si el Acetato de Polivinilo se hace reaccionar con Metanol, ---tiene lugar el siguiente intercambio:



La reacción es catalizada por 0.5%, ya sea de Sosa cáustica o de un Acido Mineral.

En la práctica, el Acetato de Polivinilo simplemente se disuelve en el Alcohol (Metanol o Etanol), se añade el catalizador y se calienta la solución.

El Alcohol Polivinílico precipita y se puede remover por filtración.

ALCOHOL POLIVINILICO

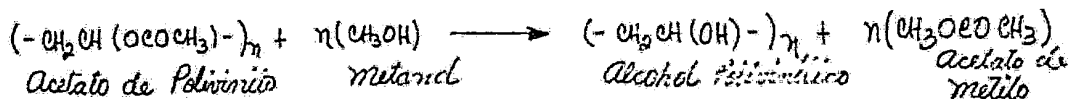
(THIO KOL)

Tecnología: HALCON SD GROUP, INC.

**Aplicación:** Un proceso para la producción de un amplio rango de grados de Alcohol Polivinílico a partir de Acetato de Vinilo.

**Descripción:** En la primera etapa el Acetato de Vinilo es polimerizado a Polivinil Acetato en la presencia de un catalizador, y ya sea Agua (polimerización en suspensión) o Metanol (polimerización en solución). Típicamente, la polimerización en suspensión es usada para productos (APV) de bajo peso molecular. Un reactor común de polimerización puede ser utilizado para todos los grados y su diseño permite la producción de un amplio rango de pesos moleculares.

Para APV de medio y alto peso molecular, las burbujas de Acetato de Polivinilo son producidas como una mezcla acuosa y deben ser enfriadas y secadas antes de iniciar la hidrólisis con Metanol para formar Alcohol Polivinílico y Acetato de Metilo de acuerdo a la siguiente reacción:



Las condiciones en el equipo de hidrólisis son controladas para producir el grado deseado de hidrólisis. El rango de productos típicos es de 88 a 99% de hidrólisis.

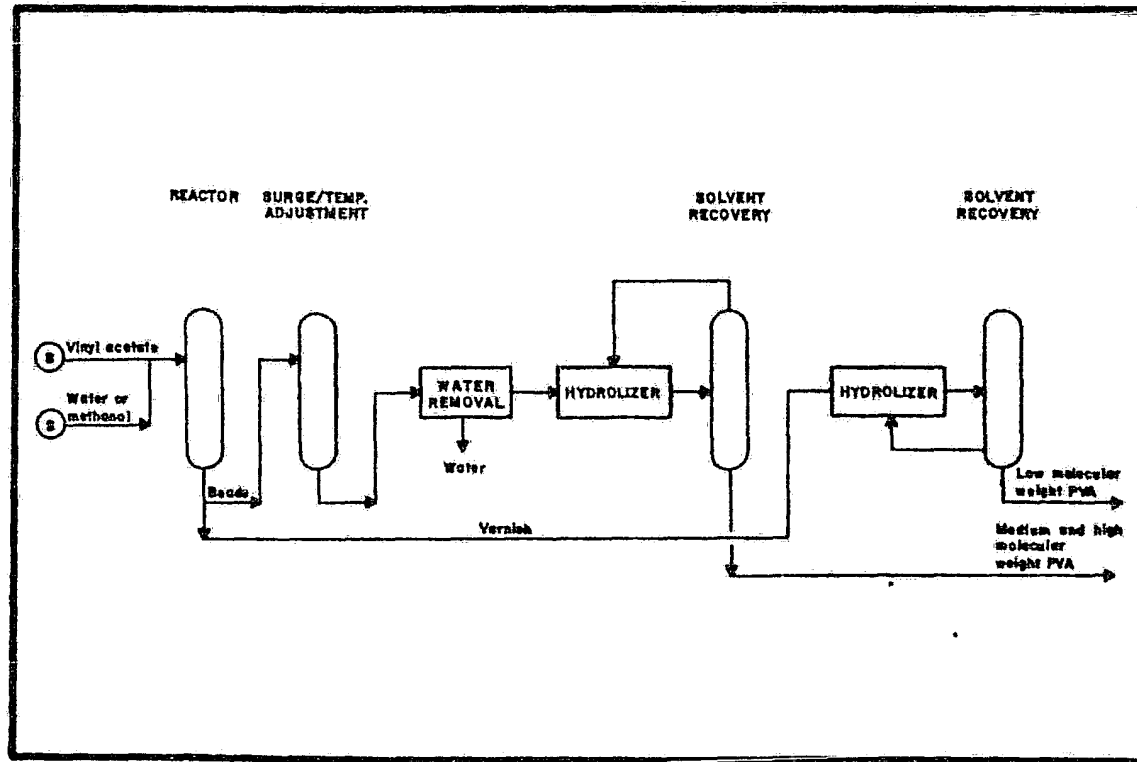
Cuando esta reacción es completada el APV es secado y transportado a la sección de empaque.

El proceso es muy similar para APV de bajo peso molecular excepto que el Metano, es utilizado como solvente en la

polimerización.

Este produce un barniz el cual es hidrolizado por separado pero en equipo similar puesto que el material de bajo-peso molecular es fácil de manejar y puede ser procesado en e quipo menos costoso.

Estudios realizados tienen mostrado que este arreglo de equipo y pasos del proceso proporcionan flexibilidad y eco nomía en la planta. El rango completo de productos comerciales puede ser producido por variación de formulaciones y condicio nes de operación.



720

**ALCOHOL POLIVINILICO-HALCON SD GROUP, INC.**

FIG. No. 4.130



5.- Análisis del Potencial de  
Adaptación para las tecno-  
logías propuestas.

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

UREA

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

STAMIGARBON BV

X

NETSUI TOATSU

X

SNAPROGETTI

X

## UREA

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

PROCESO DE UN FASO

X

X

RECIRC. PARCIAL.

X

X

RECIRC. TOTAL

X

STAVICARBON

727.

MITSUI TOATSU

X

X

SNAMPROGETTI

X

CONCLUSIONES:

UREA

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
STAMICARBON BV	-	-
NITSUI TOATSU	2	25
STAMPROGETTI	1	12.5

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

BP CHEMICALS LTD

X

BAYER AG

X

## ACIDO ACETICO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS CONSERV. DE ENERGIA.	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
BP CHEMICALS				X	X	X	
PAYCO AC				X		X	

CONCLUSIONES:

ACIDO ACETICO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
BP CHEMICALS LTD	2	25
BAYER AG	2	25

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

METILAMINAS

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

UCB S.A

X



## METILAMINA

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

UGR S.A.

X

X

CONCLUSIONES:

METILAMINAS

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
--------------------	---	---

UCB

2 /

25

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

ARCO TECHNOLOGY	X
GULF OIL CHEMICAL CO	X
ATO CHIMIE	X
COSDEN TECHNOLOGY	X
COSDEN TECHNOLOGY	X
THE BADGER CO., INC	X

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
CONDENSATION TECHNOLOGY	X			X			
ARCOPAC TECHNOLOGY				X			
GULF OIL CO.				X			
THE PATTERSON CO.				X			

CONCLUSIONES:

POLIESTIRENO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
COSDEN TECHNOLOGY	2	25
ARCO TECHNOLOGY	1	12.5
GULF OIL CHEMICAL	1	12.5
THE BADGER CO.	1	12.5'

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

MARUZEN OIL CO.

X

TORAY INDUSTRIES

X

CHEMISCHE WERKE-UOP PROCESS

X

DYNAMIT NOBEL AKT

X

## ACIDO TEREFTALICO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS RECUPERACION DE ENERGIA	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
TORAY IND.		X		X			
CHEMISCHE W.		X				X	
DYNAMIT N.							

CONCLUSIONES:

ACIDO TEREFTALICO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
TORAY JND.	2	25
CHEMISCHE W.	2	25
DYNAMIT N	1	12.5



ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

ACETALDEHIDO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

ALDEHYD GMBH

x

UFBD - CHEMIE AG

x

## ACETALDEHIDO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPE- RACION INTERMITEN- TE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MUL- TIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUB PRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIO- NES DEL PRO- CESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS RECUPERAC. DE ENERG.	INTEGRA- CION CON PLANTAS EXISTEN- TES.
------------	--	---	------------------------------------	--	--	--	---

ALDEHYD CMBH

X

VESA CHEIE

X

CONCLUSIONES:

ACETALDEHIDO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
ALDEHYD GMBH	-	-
VEBA CHEMIE	1	12.5

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

ACRILONITRILO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

THE BADGER CO, INC	X
MONTEDISON/UOP PROCESS	X

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS RECUPERACION DE ENERG.	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	---	-------------------------------------

THE BADGER CO

X

MONT./UCP  
PROCESS

X

X

X

CONCLUSIONES:

ACRILONITRILLO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
--------------------	---	---

THE BADGER CO.

1

12.5

MONTEDISON/UOP PROCESS

3

37.5

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

PULLMAN KELLOG	X		
GRANDE PAROISE	X		
HALDOR TOPSØE	X		
UHDE GMBH	X		
LURGI CORP	X		
THE PRITCHARD CORP	X		

747

## AMONIACO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS RECUPERACION DE ENERG.	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
PULLMAN KELLOG			X			X	
FRANDE PAROIS			X				
MALIOT TOPSØT			X			X	
LFBT CVBH						X	



CONCLUSIONES:

## AMONIACO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
PULLMAN KELLOG	2	25
GRANDT PAROISE	1	12.5
HALDOR TOPSØE	2	25
UHDE GMBH	1	12.5

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

AIR PRODUCTS AND CHEMICAL	X
TORAY INDUSTRIES, INC/UOP	X
PROCESS DIVISION	

## BENCENC

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

AIR PRODUCTS

X

ORAY/UOP

X

X

CONCLUSIONES:

BENCENO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
AIR PRODUCTS AND CHEMICAL	1	12.5
TORAY INDUSTRIES, INC/UOP	2	25
PROCESS DIV.		

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

CLORURO DE VINILO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

PROCESO COMBINADO X

MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC X

CLORURO DE VINILO

CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

PROCESO  
COMBINADO

X

WITSUI TOATEU

X

CONCLUSIONES:

CLORURO DE VINILO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
PROCESO COMBINADO	1	12.5
MITSUI TOATSU CHEMICALS	1	12.5

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

G-E INGENUS X

ODF WILMIE TECHNIP X

THE BAGGER CO., INC X



ESTUDIO

CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POGIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POGIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

C-F LUMFUS

X

GBF OFIMIE T.

X

X

X

X

THE BADGER CO

X

X

CONCLUSIONES:

ESTIRENO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
C-E LUMMUS	1	12.5
C&F CHIMIE TCHNIP	4	50.0
THE BADG'ER CO	2	25.0

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

ETILBENCENO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

UOP PROCESS DIV,	X
THE BADGER CO, INC	X
C-E LUMMUS	X

## ETILBENCENO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

UOP PROCESS

X

X

THE BADGER CO.

C-E LUMMUS

X

CONCLUSIONES:

## ETILBENCENO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
UOP PROCESS	2	25
THE BADGER CO	-	-
C-E LUMMUS	1	12.5

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

ETILENO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

PULLMAN KELLOG

X

G-E LUMMUS

X

STONE AND WEBSTER

X

LINDE AG

X

SCIENTIFIC DESIGN

X

## ETILENO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO,	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
PULLMAN			X	X			
KELLOG							
C-E LUMUS			X	Y			
STONE AND W.			X	X			
LIMDA AG.			X	X			
SCIENTIFIC D.	X						

CONCLUSIONES:

ETILENO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
FULMAN KELLOG	2	25
O-F LUNUS	2	25
TONE AND WEBSTER	2	25
LINDE AG.	2	25
SCIENTIFIC DESIGN, CO	1	12.5

784



ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

METANOL

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

IMPERIAL CHEMICAL IND.	X
LURGI CORP	X
HALDOR TOPSØE	X
MITSUBISHI GAS CHEM.	X

## METANOL

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS RECUPERACION DE ENERGIA	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
IMPERIAL CHEV.			X			X	
LURGI CORP.			X			X	
HALDOR T.			X			X	
MITSUBISHI			X			X	

CONCLUSIONES:

METANOL

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
IMPERIAL CHEMICAL	2	25
LURGI CORP.	2	25
HALDOR TOPSØE	2	25
MITSUBISHI GAS CHEM.	2	25

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

NIPPON SHOKUBAI K.

..

SHELL DEVELOPMENT

X

SNAMPROETTI

X

SCIENTIFIC DESIGN

X

## OXIDO DE ETILENO/GLICOLFS

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

NIPPON S.

X

SHELL D.

X

SMA PROGETTI

X

SCIENTIFIC D.

CONCLUSIONES:

## OXIDO DE ETILENO/GLICOL'S

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
NIPPON SHOKUBAI K	1	12.5
SHELL DEVELOPMENT	1	12.5
SNAMPROGETTI	1	12.5
SCIENTIFIC DESIGN	-	-

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

p-XILENO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

ARCO TECHNOLOGY	X
KRUPP-KOPPERS	X
UOP PROCESS	X
MARUZEN OIL CO	X
MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO	X
UOP PROCESS (ISOMAR)	X

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
ARCO TECHNOLOGY							X
KRUPP-KOPFERS							X
UOP PROCESS							X
MITSUBISHI G.				X			7724
UOP PROCESS (ISOMAR)				X			



CONCLUSIONES:

p-XILENO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
ARCO TECHNOLOGY	1	12.5
KRUP-KOPERS	1	12.5
UOP PROCESS	1	12.5
MITSUBISHI GAS CHEM.	1	12.5
UOP PPOCESS (ISOMAR)	2	25.0
MARUZEM OIL CO	0	-

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

UNION CARBIDE CORP	X		
HOECHST AG	X		
NAFTAHACHIMIE	X		
PHILLIPS PETROLEUM	X		
SALZGITTER IND.	X		
ANIC	X		
ARCO/POLYMERS INC	X		
IMHAUZEM INT.	X		
EL PASO POLYOLEFINS	X		
ALTO CHIMIE	X		
UNION CARBIDE	X		
GULF OIL	X		
MONTEDISON	X		
CHEMISCHE	X		

## POLIETILENO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

UNION CARBIDE

X

NAPHTACHIMIE

X

PHILLIPS P.

X

UNION CARBIDE  
(Unipol)

X

X

CONCLUSIONES:

## POLIETILENO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
UNION CARBIDE	1	12.5
NAPHTACHIMIE	1	12.5
PHILLIPS PETROLEUM	1	12.5
UNION CARBIDE (Unipol)	2	25

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

TETRACLORURO DE CARBONO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

HOECHST AG

X

SCIENTIFIC DESIGN CO.

X

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

HORCHST AG

X

X

X

SCIENTIFIC D

X

X

X

CONCLUSIONES:

TETRACLORURO DE CARBONO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
HOECHST AG	3	37.5
SCIENTIFIC DESIGN	3	37.5

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

NIPPON SHOKUBAI K.

X



ACIDO ACRILICO

CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

NIPPON  
SHOKUBAI

X

X

CONCLUSIONES:

ACIDO ACRILICO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
--------------------	---	---

NIPPON SHOKUBAI K

2

25

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

OXIDO DE PROPILENO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

DAIGEL LTD

X

BAYER

X

C-E LUMMUS

X

## OXIDO DE PROPILENO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS RECUPERACION DE ENERGIA	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	--	-------------------------------------

DAICEL LTD

X

BAYER

X

3-E LUTYUS

X

X

CONCLUSIONES:

OXIDO DE PROPILENO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
DAIGEL LTD	1	12.5
BAYER	2	25
C-E LUMMUS	2	25

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

PROPILENO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

EXXON RESEARCH AND ENG.	X
GULF RESEARCH AND DEV.	X
UOP PROCESS	X
M.W. KELLOG	X

## PROPILENO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS RECUPERACION DE ENERGIA	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
EXXON R.			X	X		X	
GULF R.			X	X		X	
UOP P.			X	X		X	
M.W. KELLOG			X	X			

CONCLUSIONES:

PROPILENO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
EXXON RESEARCH AND ENG.	3	37.5
GULF RESEARCH & DEV.	3	37.5
UOP PROCESS	3	37.5
M.W. KELLOG	2	37.5



ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

POLIPROPILENO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

PHILLIPS PETROLEUM CO	X
MITSUI PETROCHEMICAL LTD	X
HOECHST AG	X
EL PASO POLYOLEFINS	X
MITSUI TOATSU CHEM.	X
SUMITOMO CHEMICAL	X

## POLIPROPILENO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS RECUPERAC. DE ENERGIA	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
SUMITOMO, MEXICAL				X		X	

CONCLUSIONES:

POLIPROPILENO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
--------------------	---	---

SUMITOMO CHEMICAL CO

2

25

ANÁLISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

PENTAERITRITOL

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

JOSEF MEISSNER GMBH

X

CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

CONCLUSIONES:

PENTAERITRITOL

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
--------------------	---	---

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

FORMALDEHIDO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

JOSEF MEISSNER GMBH X

MITSUBISHI GAS CHEMICAL X

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE X

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS RECUPERACION DE ENERGIA	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	--	-------------------------------------

JOSEF M.

X

MITSUBISHI GAS  
OFEN.

INSTITUT  
FRANCAIS  
DU PETROLE



CONCLUSIONES:

FORMALDEHIDO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
--------------------	---	---

JOSEF MEISSNER GMBH

-

-

MITSUBISHI GAS CHEMICAL

1

12.5

INSTITUT FRANCAIS DU P.

1

-

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

ETER GLICOLICOS

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO
SHELL DEVELOPMENT CO	X		

ETER GLICOLES

CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPE- RACION INTERMITEN- TE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MUL- TIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUB PRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIO NES DEL PRO- CESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRA- CION CON PLANTAS EXISTEN- TES.
------------	--	---	------------------------------------	--	---	---------------------------	---

SHELL  
DEVELOPMENT

X

X

CONCLUSIONES:

ETER GLICOLES

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
--------------------	---	---

SHELL DEVELOPMENT

2

25

ANALISIS PARA EL POENCIAL DE ADAPTACION.

NITRATO DE AMONIO

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

G & I GIRDLER INC

X

UCB S.A.

X

## NITRATO DE AMONIO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS RECUPERACION DE ENERGIA	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	--	-------------------------------------

G &amp; GIRDLER

X

X

X

USB S.A.

X

X

CONCLUSIONES:

## NITRATO DE AMONIO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
G & I GYRDLER	3	37.5
UCB S.A.	2	25.0

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

ANILINA

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

IONZA/FIRST CHEMICAL	X
SUMITOMO CHEMICAL	X
HALCOM SD GROUP, INC	X



## ANILINA

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	------------------------	-------------------------------------

LONZA/FIRST CH

SUNITOMO, CH.

HALCON SD G.

X

X

X

CONCLUSIONES:

ANILINA

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
LONZA/FIRST CHEMICAL	-	-
SUNITOMO, CHEMICAL	1	12.5
HALCON SB GROUP	2	12.5

ANALISIS PARA EL POTENCIAL DE ADAPTACION.

POLIMERO DE CAPROLACTAMA

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

INVENTA AG

X

## POLI'ERO DE CAPROLACTAMA

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPE- RACION INTERMITEN- TE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MUL- TIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUB PRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIO NES DEL PRO- CESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRA- CION CON PLANTAS EXISTEN- TES.
------------	--	---	------------------------------------	--	---	---------------------------	---

INVYSA AG.

X

CONCLUSIONES:

POLIMERO DE CAPROLACTAMA

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
--------------------	---	---

INVENTA AG.

1

12,5

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

ARCO TECHNOLOGY INC	X
STAMICARBON B.V	X
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	X
TORAY INDUSTRIES	X

## CICLOHEXANO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPE- RACION INTERMITEN- TE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MUL- TIPRODUCTO,	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUB PRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIO NES DEL PRO- CESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRA- CION CON PLANTAS EXISTEN- TES.
------------	--	---	------------------------------------	--	---	---------------------------	---

UOP PROCESS

X

CONCLUSIONES:

CICLOHEXANO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
UOP PROCESS	1	12.5



TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PLANTA PILOTO	LABORATORIO

BASF AG	X
VON HEYDEN	X
RUONE-POULENC	X

## ANHIDRIDO FTALICO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPERACION INTERMITENTE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MULTIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS RECUPERACION DE ENERGIA	INTEGRACION CON PLANTAS EXISTENTES.
------------	--	---	---------------------------------	---	---	--	-------------------------------------

BASE AG

X

VON HEYDEN

X

X

RHONE-POULENC

X

X

CONCLUSIONES:

## ANHIDRIDO FTALICO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
BASF AG	1	12.5
VON HEYDEN	2	25.0
RHONE-POULENC	2	25.0

TECNOLOGIAS DISPONIBLES	DISPONIBILIDAD DE LA TECNOLOGIA ( NIVEL DE DESARROLLO )		
	COMERCIAL	PIANTA PILOTO	LABORATORIO
HALCON SD	X		

HALCON SD

X

## ALCOHOL POLIVINILICO

## CRITERIOS DE ADAPTACION

TECNOLOGIA	POSIBILIDAD DE OPE- RACION INTERMITEN- TE Y SEMICONTINUA	POSIBILIDAD DE OPERACION MUL- TIPRODUCTO.	SENSIBILIDAD A LA ALIMENTACION.	FLEXIBILIDAD DE PRODUCTOS Y SUB PRODUCTOS.	SEVERIDAD DE LAS CONDICIO- NES DEL PRO- CESO.	CONDICIONES ECOLOGICAS	INTEGRA- CION CON PLANTAS EXISTEN- TES.
HALCON SD				X			

HALCON SD

X

CONCLUSIONES:

ALCOHOL POLIVINILICO

TIPO DE TECNOLOGIA	NUMERO DE CRITERIOS QUE FAVORECEN LA ADAPTACION	REPRESENTACION ( % ) DEL TOTAL PROPUESTOS
--------------------	---	---

HALCON SD GROUP

1

12.5

**6.- Comentarios y Conclusiones.**

CRITERIOS DE ADAPTACION

UREA

Comentarios:

PROCESO DE UN PASO Y DE RECIRCULACION PARCIAL

1) Integración con Plantas existentes.- El proceso de Un Paso y el de Recirculación Parcial serán los más económicos si los gases que se desprenden en la producción de la Urea se emplean en la fabricación de Sulfato o Nitrato de Amonio.

2) Severidad de las condiciones del Proceso.- La presión y temperatura máximas se limiten por los problemas de corrosión de los recipientes.

MITSUI TOATSU.

Recuperación de energía.- Referente a la disponibilidad de energía el nuevo proceso de Recirculación Total se caracteriza por una reducción en el consumo de energía.

SNAMPROGETTI

Severidad de las condiciones del Proceso.- El ciclo de síntesis opere a temperaturas moderadas y presiones, con un elevado exceso de Amoníaco. De tal manera que los problemas de corrosión son completamente eliminados.



## CRITERIOS DE ADAPTACION

ACIDO ACETICO.

Comentarios:

B.P. CHEMICALS LTD

**Flexibilidad de Productos y Subproductos.**- Dependiendo del proceso seleccionado, la alimentación y modo de operación un total de 0.35-0.75 Tons. de subproductos (Acido fórmico, - Acido propiónico y Acetona) por tonelada de Acido acético pueden ser recuperados.

**Severidad de las condiciones del Proceso A P y T.**- La Oxidación, la cual es extremadamente exotérmica, se lleva a cabo en un reactor de Acero inoxidable.

**Recuperación de energía.**- Un notable funcionamiento del proceso es la aplicación de varias técnicas de conservación de energía. Esto, es que el calor de reacción es utilizado para generar vapor y la expansión del gas de salida a alta presión es empleada para proporcionar potencia eléctrica a los generadores de turbina y en el proceso de enfriamiento.

BAYER AG

**Recuperación de energía.**- El Monóxido de Carbono formado en el oxidador catalítico es expandido en una turbina para utilizarse como fuente de energía, así como el vapor generado en el reactor el cual después de ser sobrecalentado con el gas de salida del Oxidador catalítico, es parcialmente utilizado en una turbina.

**Flexibilidad de productos y subproductos.**- El Acido -

fórmico formado, antes de ser quemado puede ser recuperado en una Unidad adicional de Destilación.

CRITERIOS DE ADAPTACIONMETIL AMINAS

Comentarios:

UCB. SA

Consideraciones Ecológicas.- El proceso es libre de contaminación ya que se incorpora un sistema de biodegradación para los efluentes líquidos de la segunda columna de destilación, además de la disposición de varios sistemas de tratamiento de efluentes gaseosos.

Severidad de las condiciones de Proceso.- Los subproductos presentes en el Proceso son altamente corrosivos por lo que se requiere de que algunas partes del equipo sean de A cero inoxidable.

## CRITERIOS DE ADAPTACION

POLIESTIRENO

## Comentarios:

COSDEN TECHNOLOGY

Posibilidad de operación intermitente y semicontinua.- El concepto intermitente del proceso permite pequeños lotes - de grados especiales que son producidos sin pérdida de productos intermediarios ni reducción en la capacidad.

Flexibilidad de Productos.- Un gran número de grados de Poliestireno (cristal e impacto) pueden ser producidos por cambios en las condiciones de reacción y por variación en las cantidades y tipos de aditivos. Un número de grados medio impacto son producidos por combinación de grados impacto con -- cristal antes de la extrusión.

ARCO TECHNOLOGY

Flexibilidad de Productos.- Incluye un amplio rango - de Poliestirenos.

GULF OIL CHEMICAL

Flexibilidad de Productos.- La versatilidad del proceso permite la producción de grados impacto, grado impacto modificado, grado espuma así como productos para moldeo y extrusión.

THE BADGER CO.

Flexibilidad de Productos.- El Proceso de Polimerización Continua produce varios grados, de Poliestireno: Cristal,

Impacto y Alto Impacto.

CRITERIOS DE ADAPTACION

ACIDO TEREF TALICO

Comentarios:

TORAY INDUSTRIES

Posibilidad de Operación Multiproducto.- El Proceso incluye la producción de Ácido Tereftálico puro y Dimetil Tereftalato.

Flexibilidad de Productos y Subproductos.- Se obtiene Acido Acético como subproducto en el Oxidador, el cual es purificado y vendido.

CHEMISCHE WERKE WOLFS-NOF INC

Posibilidad de Operación Multiproducto.- El Proceso incluye la Producción de Acido Tereftálico grado técnico y la preparación de Dimetilttereftalato grado fibra.

Recuperación de Energía.- El calor de reacción es eficientemente recuperado en la generación de vapor, siendo este utilizado para los requerimientos internos de la Planta.

DYWIDAG NOBEL A/T

Nivel de Desarrollo: El Proceso es recientemente desarrollado sin instalaciones comerciales.

CRITERIOS DE ADAPTACIONACETALDEHIDO

Comentarios:

ALDEHYD GENB

Consideraciones Ecológicas.- Es importante considerar las condiciones locales tales como disponibilidad y costo de Oxígeno para llevar a cabo el Proceso de Oxidación.

VEBA CHEMIE

Recuperación de Energía.- El proceso incluye generación de vapor en el reactor con la posibilidad de operar la columna final sin necesidad de consumo externo de vapor

CRITERIOS DE ADAPTACION

ACRILONITRILLO

Comentarios:

THE BADGER CO.

Flexibilidad de Subproductos.- HCN con pureza de 99% y Acetonitrilo pueden ser recuperados como subproductos si se desean.

KONTEDISON S.P.A.

Flexibilidad de Subproductos.- El HCN de alta pureza es recuperado como subproducto.

Acetonitrilo de alta pureza puede también ser recuperado.

Sensibilidad a la Alimentación.- La pureza del Propileno puede ser de 60-90%.

Recuperación de Energía: Los requerimientos de calor para la Fraccionación son minimizados por el empleo de un sistema eficiente de recuperación de calor.



CRITERIOS DE ADAPTACION

AMONIACO

Comentarios:

PULLMAN KELLOG.

Sensibilidad a la Alimentación.- La reformación de Hidrocarburos incluye: Gas Natural, gas de Refinería, Coque, Hidrocarburos ligeros o Hidrocarburos líquidos.

Recuperación de Energía.- El Proceso se caracteriza por un alto grado de recuperación de calor.

Grande Paroisse

Sensibilidad a la Alimentación.- El proceso puede usarse con todos los gases de síntesis preparados a partir de varias materias primas: Gas Natural, Nafta, Gas de Refinería, Combustibles pesados, Coque, etc.

HALDOR TOPSØE

Recuperación de Energía.- El calor contenido en el gas de salida del Reformador Secundario es utilizado para la Generación de vapor de Alta presión y para precalentamiento.

Sensibilidad a la Alimentación.- Incluye Hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos.

URDE GWEM

Recuperación de Energía.- El proceso implica un número considerable de elementos que justifican un bajo consumo de energía (Ver la descripción del Proceso)

CRITERIOS DE ADAPTACIONBENCENO

Comentarios:

AIR PRODUCTOS AND CHEMICALS, INC. (DETOL)

Sensibilidad a la Alimentación: La Alimentación puede consistir de: Tolueno y/o Xilenos y/o  $C_{9,8}$  y Aromáticos Pesados.

TORAY IND./NOP PROCESS DIV.

Flexibilidad de Productos: Incluye Benceno de Alta calidad y Xilenos.

Severidad de las condiciones del Proceso.- Las condiciones de operación son más modernas que en el proceso convencional de Hidrodesalquilación.

CRITERIOS DE ADAPTACIONCLORURO DE VINILO

Comentarios:

PROCESO COMBINADO

Integración con Plantas existentes.- Dependiendo de la proyección del mercado en cuanto al Acido clorhídrico que se obtiene como subproducto (1), este Proceso es susceptible a la operación de dos pequeñas Plantas que usen diferentes Procesos.

(1) Algunas Plantas operan procesos combinados basados en Acetileno y Etileno, en las cuales el Acido clorhídrico de la deshidroclorinación sirve como materia prima.

MITSUI TOATSU CHEMICALS

Consideraciones Ecológicas.- No hay producción de Agua de desperdicio en la sección de Clorinación directa. La Tecnología empleada para la Recirculación Total del gas en la sección de Oxidación elimina los problemas por contaminación del Aire.

CRITERIOS DE ADAPTACION

ESTIRENO

Comentarios:

C-E LUMMUS

Posibilidad de Productos y Subproductos.- Se obtiene Tolueno como subproducto.

THE BADGER CO

Posibilidad de Productos y Subproductos.- Se produce Benceno y Tolueno por cracking en la reacción de deshidrogenación.

Consideraciones Ecológicas.- Incluye las facilidades para el tratamiento de deshechos.

C of CHINIE-TECH'IP

Sensibilidad a la Alimentación.- El proceso es apropiado para operar con Etileno de baja pureza.

Consideraciones Ecológicas.- La Técnica de Neutralización del Producto alquilado produce una sal seca como subproducto, evitando así el tratamiento del líquido efluente.

Posibilidad de Productos y Subproductos.- Se produce Gas rico en Hidrógeno, y se obtiene Tolueno en el sistema de purificación.

Integración con Plantas existentes.- El gas producido puede ser utilizado como materia prima en Procesos de Nitrificación.

CRITERIOS DE ADAPTACION .ETILBENCENOUOP PROCESS.

Sensibilidad a la Alimentación.- Incluye Etileno de alta pureza, así como gas de salida de las unidades de cracking catalítico y coque en presencia de gases.

Severidad de las condiciones de Proceso P y T.- Las - condiciones de operación son moderadas y no hay problemas de - corrosión.

C-E LUMMUS

Sensibilidad a la Alimentación.- Un amplio rango de alimentaciones de Etileno (15-100% mol de pureza) pueden ser utilizadas.

CRITERIOS DE ADAPTACIONETILENO

Comentarios:

PULLMAN KELLOGG, C. F. LUNDGUS, STONE AND WEBSTER ENG. y  
LINDR.

Sensibilidad a la alimentación.- El vapor de Hidrocarburos incluye: Gas de Refinería, Etano, Propano, Butanos, Gasolina Natural, Naftas ligeras y pesadas, Kerosina, Aceite — Diesel, Gas de Aceites ligeros y pesados.

Flexibilidad de Productos y Subproductos.- Se obtiene durante el proceso de Pirólisis Propileno de alta pureza, Butadieno rico en  $C_{4,S}$ , Gasolina de Pirólisis, Hidrógeno y Gas-residual rico en Metano.

SCIENTIFIC DESIGN, CO. INC.

Posibilidad de Operación Multiproducto.- Existe la opción de la producción de Etileno grado PVC ó bien con la adición de un sistema de purificación, la producción de Etileno-grado Polímero, pudiéndose llevar a cabo una operación simultánea para los dos productos ó bien la selección de cualquiera de uno de ellos

CRITERIOS DE ADAPTACION

METANOL

Comentarios:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES

Recuperación de Energía.- Se incluye sistemas de recuperación de calor para el Reformador y en el ciclo de síntesis.

Sensibilidad a la Alimentación.- Incluye alimentación gaseosa, líquida o sólida de Hidrocarburos.

LURGI CORP.

Sensibilidad a la Alimentación.- Incluye Hidrocarburos gaseosos y líquidos en el rango Metano-Asfalto.

Recuperación de Energía.- Vapor de alta presión es generado por el calor residual del gas combustible y gas de síntesis que junto con el vapor obtenido en el Reactor de síntesis es aprovechado para las turbinas que accionan los compresores de gas, para reformación y para destilación del Metanol.

HALDOR TOPSØE

Sensibilidad a la Alimentación.- Incluye alimentaciones de Hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos.

Recuperación de Energía.- Una de las principales características del Proceso es bajo consumo de energía debido a los varios sistemas de recuperación utilizados.

MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.

Sensibilidad a la Alimentación.- Incluye Gas Natural, Nafta y Residuos Pesados.

Recuperación de Energía.- Se produce vapor de alta presión por el recuperador de calor del gas reformado y del gas combustible, el cual es utilizado para accionar la turbina del compresor del gas de síntesis. El vapor de media presión es utilizado para reformación y el de baja para destilación.



CRITERIOS DE ADAPTACIONOXIDO DE ETILENO/GLICOLAS

Comentarios:

NIPPON SHOKUBAI KAGAKU K., SPELL DEVELOPMENT., QUANTO  
GIPTI.

Posibilidad de operación multiproducto.- El proceso in  
cluye la producción de Oxido de Etileno y Glicoles por hidrata  
ción del Oxido de Etileno.

CRITERIOS DE ADAPTACION

p-XILENO

Comentarios:

ARCO TECHNOLOGY, KRUPP-KOPERS, UOP PROCESS.

Integración con Plantas existentes.- El proceso de --  
cristalización del p-Xileno es usualmente empleado en conjun-  
ción con la Planta de Isomerización de Xilenos.

MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.

Flexibilidad de Productos y Subproductos.- El Proceso  
produce meta, para, orto Xileno y Etilbenceno de alta pureza;  
Benceno, Tolueno, C<sub>9</sub> y C<sub>10</sub> son subproductos.

UOP PROCESS (ISOMAR)

Flexibilidad de Productos.- Incluye recuperación de -  
o-Xileno y p-Xileno o recuperación solamente de p-Xileno.

Integración con Plantas existentes.- El Proceso Iso -  
mar es fácilmente adaptable o integrado a la Unidad del Proce-  
so UOP PAREX o de Cristalización para la obtención del p-Xile-  
no puro.

CRITERIOS DE ADAPTACIONPOLIETILENO

Comentarios:

UNION CARBIDE CORP.

Consideraciones Ecológicas.- Todos los compuestos innecesarios son eliminados de este proceso lo cual resulta en extremados bajos niveles de contaminación ambiental.

NAPHTACHIMIE PHILLIPS PETROLEUM

Flexibilidad de Productos.- El proceso incluye la fabricación de polietileno de media y alta presión.

UNION CARBIDE CORP. (PROCESO UNIPOL)

Flexibilidad de Productos.- El proceso de baja presión en fase gaseosa incluye la producción de Polietileno de baja densidad y Polietileno de alta densidad.

Condiciones Ecológicas.- El Proceso resulta en bajos niveles de contaminación ambiental.

## CRITERIOS DE ADAPTACION

### TETRACLORURO DE CARBONO

Comentarios:

HOECHST AG.

Sensibilidad a la Alimentación.- Ya que el proceso es un tratamiento de Hidrocarburos clorados, esto incluye alimentaciones con residuos de la producción de  $\text{CCl}_4$  (Basado en Metano),- Cloruro de vinilo, Percloruro Etileno, Oxido de Propileno, Bencenos y Toluenos clorados.

Flexibilidad de Productos y Subproductos.- El proceso incluye la producción de  $\text{CCl}_4$  y HCl.

Integración con Plantas existentes.- El HCl obtenido puede ser utilizado en una unidad de Oxidación.

### SCIENTIFIC DESIGN

Flexibilidad de Subproductos.- Incluye la producción de HCl.

Posibilidad de operación multiproducto.- La Cloración directa de Metano produce una distribución de: Cloruro de metilo, Cloruro de metileno, Cloroformo y Tetracloruro de carbono.

Integración con Plantas existentes.- El HCl obtenido como subproducto puede ser utilizado en conjunción con una planta de Oxidación para la producción de Cloruro de vinilo.

CRITERIOS DE ADAPTACIONACIDO ACRILICO

Comentarios:

NIPPON SHOKUBAI K.

Posibilidad de Operación multiproducto.- Varios tipos de Esteres Acrílicos son producidos utilizando el Acido Acrílico obtenido: Metil y Etil-Acrilatos; Butil y 2-Etil-Hexi Acrilatos.

Consideraciones Ecológicas.- El Agua residual es tratada biológicamente.

CRITERIOS DE ADAPTACION

OXIDO DE PROPILENO

Comentarios:

DAIGEL LTD

Flexibilidad de Productos y Subproductos.- Incluye la recuperación de Acido Acético principalmente.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Nivel de Desarrollo: Planta piloto con varios años en operación.

Consideraciones Ecológicas.- No hay formación de Cloro,  $\text{CaCl}_2$  y subproductos clorados que puedan ocasionar contaminación.

El Agua de Proceso es sometida a un tratamiento Biológico.

C-E LUMMUS

Posibilidad de Operación multiproducto.- El Proceso - es aplicable a la producción de otros Oxidos de Olefinas, tales - como Epiclorhidrina, Oxido de Butileno y Oxido de Etileno por sustitución a las Olefinas correspondientes.

Consideraciones Ecológicas / Recuperación de Energía.- El proceso elimina los problemas de contaminación causado por las corrientes de desperdicio.

Un Recuperador de calor de los gases de desperdicio - genera el vapor requerido en el proceso.

CRITERIOS DE ADAPTACION

PROPIENO

Comentarios:

EXXON RESEARCH AND ENG.

Sensibilidad a la Alimentación.- El proceso permite a justar operaciones para cambios en la calidad de la Alimentación.

Recuperación de Energía.- Incluye recuperación de calor del gas combustible.

Flexibilidad de Productos.- El proceso de Desintegración catalítica produce:  $C_2$  y ligeros; Propano y Propileno; Butano y Butilenos, Gasolina; Aceite de calentamiento y coque.

GULF RESEARCH & DEVELOPMENT., UOP PROCESS

Sensibilidad a la Alimentación.- La conversión es a partir de una variedad de Alimentaciones.

Flexibilidad de Productos.- El Proceso se caracteriza por los altos rendimientos de Olefinas  $C_3$  y  $C_4$  y Gasolina de alto Octanaje.

Recuperación de Energía.- Se incluye turbinas recuperadoras de calor.

M.W. KELLOG CO.

Sensibilidad a la Alimentación.- Incluye un amplio rango de destilados y fracciones pesadas de Petróleo.

Flexibilidad de Productos.- La conversión por cracking catalítico produce Gasolina  $C_5$ ; Butano-Butileno; Propano-Propileno; Aceites Ligeros y  $C_2$  y Ligeros.

CRITERIOS DE ADAPTACIONPOLIPROPILENO

Comentarios:

SUMITOMO CHEMICAL LTD.

Flexibilidad de Productos.- El proceso cubre un amplio rango de grados del producto.

Consideraciones Ecológicas/Recuperación de Energía.- Se incluye un sistema de tratamiento del agua de desperdicio. Así como sistemas de recuperación de Energía incorporados en el proceso.



CRITERIOS DE ADAPTACIONFORMALDEHIDO

Comentarios:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.

Recuperación de Energía.- Es posible la recuperación de Energía del gas de escape como combustible en un calentador.

CRITERIOS DE ADAPTACIONETER GLICOLES

Comentarios:

SHELL DEVELOPMENT

Posibilidad de Operación multiproducto.- El Proceso - es flexible, permitiendo cambios en la separación del Producto (Mono, Di o Tri-Glicol Eter) para cualquier Alcohol alimentado, satisfaciendo así las demandas del mercado.

Sensibilidad a la Alimentación.- Incluye varios Alcoholes que pueden ser utilizados como materia prima: Metil, Etil, Isopropil, n-Butil e Isopropil alcohol.

CRITERIOS DE ADAPTACION

NITRATO DE AMONIO

Comentarios:

G & I Girdler

Sensibilidad a la Alimentación.- Incluye Amoníaco An-  
hídrico o Urea de Gas de

Consideraciones Ecológicas.- La contaminación atmosfé-  
rica es eliminada en el proceso de granulación.

Integración con Plantas existentes.- La planta puede-  
operar conjuntamente a la planta de producción de Urea.

UCB SA

Sensibilidad a la Alimentación.- Se puede utilizar A-  
moníaco gaseoso o líquido.

Recuperación de Energía.- Se logran ahorros muy impor-  
tantes en los costos de producción debido a la recuperación -  
de vapor puro en el neutralizador, el cual es también utiliza-  
do en el evaporador a vacío.

CRITERIOS DE ADAPTACIONANILINAHALCON SB GROUP

Sensibilidad a la Alimentación.- El Fenol alimentado puede ser puro o impuro.

Consideraciones Ecológicas.- El proceso presenta la ventaja sobre otras Tecnologías clásicas ya que elimina las corrientes de purga de Acidos.

SUMITOMO CHEMICAL CO.

Consideraciones Ecológicas.- Se encuentra disponible la Tecnología para el tratamiento del Agua de desperdicio del Proceso.

CRITERIOS DE ADAPTACIONPOLIMERO DE CAPROLACTAMA

Comentarios:

INVENTA AG.

Posibilidad de Operación Intermitente y Semicontinua.-  
El proceso incluye procesos intermitentes para cubrir parte -  
de los requerimientos de grados del Polímero, Flexibilidad en  
la producción y tamaño óptimo de la Planta.

CRITERIOS DE ADAPTACION

CICLOHEXANO

Comentarios:

UOP PROCESS DIVISION

Sensibilidad a la Alimentación.- El Proceso puede con  
vertir Tolueno y Aromáticos elevados a sus respectivas Ciclo-  
parafinas.

CRITERIOS DE ADAPTACIONANHIDRIDO FTALICO

Comentarios:

BASE AG, VON HEYDEN, RHONE-POULENC, S.A.

Flexibilidad de Subproductos.- Se puede recuperar Anhidrido maleico como subproducto en la producción de Anhidrido Ftálico.

VON HEYDEN

Sensibilidad a la Alimentación.- La Alimentación puede estar constituida de o-Xileno o Naftaleno.

RHONE-POULENC

Consideraciones Ecológicas/Recuperación de Energía.- El sistema catalítico desarrollado por Rhone-Poulenc para completar la Oxidación a baja temperatura evita la contaminación peligrosa de los gases residuales.

El calor de reacción es utilizado para la generación de vapor de alta presión el cual es utilizado para accionar el soplador de aire a través de una turbina.

CRITERIOS DE ADAPTACIONALCOHOL POLIVINILICO

Comentarios:

HALCON SD. GROUP INC.

Flexibilidad de Productos.- Un rango completo de Productos comerciales puede ser producido por variación de formas y condiciones de operación.



PRODUCTOS Y TECNOLOGIAS CON POTENCIAL DE ADAPTACION

12.5 %	25 %	37.5 %	50 %	75 %	87.5 %	100 %
UREA (S. ANTONIETTI)	UREA (NIPSEI TOATSI)	ACRILONITRILLO ESTIRENO (MONTEDISON/ UOP PROCESS)	ESTIRENO (G&F QUIMIE T.)			
POLIBESTIRENO (ARCO CHEM.)	ACIDO ACETICO (BE CHEMICAL)	TETRACLORURO DE CARBONO (HOECHST AG)				
POLIBESTIRENO (GULF OIL CHEM.)	ACIDO ACETICO (BAYER AG)	TETRACLOR. DE C. (SCIENTIFIC D)				
POLIBESTIRENO (THE BADGER CO.)	POLIBESTIRENO (COSDEN T.)	PROPILENO (RYXON RESEARCH AND ENG.)				
ACETALDEHIDO (VEBA CHEMIE)	AMONIACO (PULLMAN KELLOG)	PROPILENO (GULF RESEARCH AND DEV.)				
ACRILONITRILLO (THE BADGER CO.)	AMONIACO (HAIDOR TOPSØE)	PROPILENO (UOP PROCESS)				
AMONIACO (GRANDE PAROISE)	BENCENO (TORAY IND.)	PROPILENO (M.K. KELLOG)				
AMONIACO (UNDE GMBH)	ETILBENCENO (UOP PROCESS)	NITRATO DE A- MONIO (G&I GIRDLER)				
BENCENO (AIR PRODUCTS)	ETILBENCENO (C-E LUMMUS)					

Cuadro 6.1

12.5 %	25 %	37.5 %	50 %	75 %	87.5 %	100 %
CLORURO DE VINILO (PROCESO COMBINADO)	ETILENO (PULLMAN KELLOG)					
CLORURO DE VINILO (MITSUI TOATSU CH.)	ETILENO (C-F LUMMUS)					
ETILENO (SCIENTIFIC DESIGN CO.)	ETILENO (STONE AND W)					
OXIDO DE ETILENO/ GLICOL'S (SHELL DEVELOPMENT)	ETILENO (LIME AG)					
OXIDO DE ETILENO/ GLICOL'S (SNAFROGNETT)	METANOL (IMPERIAL CH.)					
P-XILENO (ARCO TECHNOLOGY)	METANOL (LURGI CORP.)					
P-XILENO (KRUP-FOPERS)	METANOL (HALLOR TOPSØE)					
P-XILENO (UOP PROCFS)	METANOL (MITSUBISHI GAS)					
P-XILENO (MITSUBISHI GAS)	P-XILENO (UOP PROCFS "ISOKAR")					

12.5 %	25 %	37.5 %	50 %	75 %	87.5 %	100 %
POLIETILENO (UNION CARBIDE)	POLIETILENO (UNION CARBIDE UNIFOL)					
POLIETILENO (MATHA CHINTE)	OXIDO DE PROPILENO (BAYER)					
POLIETILENO (PHILLIPS PETROCHEM)	OXIDO DE PROPILENO (C-E LUMUS)					
OXIDO DE PROPILENO (DAICHI LTD)	POLIPROPILENO (SUMITOMO CHEMICAL CO)					
FORMALDEHIDO (MITSUBISHI GAS CHEM.)	ETER GLICOLICO (SHELL DEVELOPMENT)					
ANILINA (SUMITOMO CHEMICAL)	ANILINA (MITSUBISHI GROUP)					
POLIMEROS DE CAPRO - LACTAMA (INVISTA AG)	AMIBRIDO FTALICO (VON HEYDEN)					
ACRILONITRILICO (UCF PRODUCTS)	ANIDRIDO FTALICO (SHOWA POLYMER)					
ANIDRIDO FTALICO (BASF AG)	ACRIDO ACRILICO (MITSUBISHI CHEMICAL)					

12.5 %

25 %

37.5 %

50 %

75 %

87.5 %

100 %

ALCOHOL POLIVINI  
LICO (HALCOM SD GROUP) \ ESTIRENO  
(THE BADGER CO)

ESTIRENO  
(C-E LUMMUS)

NITRATO DE A  
MONIO (UCB S.A.)

ACIDO TEREFTALICO  
(DYNAMIT N)

ACIDO TEREFTA-  
LICO (TORAY IND.)

ACIDO TEREFTA-  
LICO (CHEMISCHE W.)

METILAMINAS  
(UCB)

855

### CONCLUSIONES:

La Metodología propuesta hizo posible establecer de una forma sencilla cuales criterios de adaptación serían los que tendrían participación en la Tecnología analizada para un determinado Producto.

Así pues de un total de 109 Tecnologías propuestas incluyendo las de Proceso, Equipo, Producto y Operación 31 representan un 12.5 % de Potencial de adaptación, 32 un 25 %, - 8 un 37.5 % y una un 50 % en base al total de criterios seleccionados. (Cuadro No. 6.1 ).

Por otra parte los Módulos de Producto (Especificaciones, Mercado y Proyección de la Demanda) y Materias Primas — (Disponibilidad) se caracterizaron por una estrecha relación ya que por ejemplo para poder establecer la disponibilidad en Materias Primas fue necesario contar con su oferta establecida en los Programas de Producción y Capacidad por instalar de los Productos en cuestión.

En cuanto a los Módulos de Reacción, Separación y Sistemas Auxiliares, estos representan de alguna forma la información mínima que puede en algún momento analizarse para así pasar a un estudio mas detallado cuando un tipo de Tecnología ha sido seleccionada.

Finalmente el Cuadro No. 6.2 muestra los Proyectos — realizados o su estado de desarrollo actual para el período 77-82, representando así mismo estos Proyectos una oportunidad para llevar a cabo una Metodología adecuada para la Transferencia, Adaptación y Desarrollo de Tecnología apropiada para el País.

## Cuadro No. 6.2

Proyectos realizados o estado actual de desarrollo en el período 1977-1982.

PRODUCTO	LOCALIZACIÓN	PLANTA (ó Empresa)	CAP. EGIP. (Ton. Año)	AÑO EN QUE INICIO/Ob- SERVACIONES.
Urea	Salamanca, Gto.	FERTIMEX	330,000	1980
Urea	Pajaritos, Ver.	FERTIMEX	495,000	1981
Urea	Pajaritos, Ver.	FERTIMEX	495,000	Fecha anun- ciada: 1982
Urea	Camargo, Chih.	FERTIMEX	495,000	Fecha de op: 1984.
Urea	Salina Cruz, Oax.	FERTIMEX	495,000	Fecha de op: 1984
Urea	Lázaro Cárdenas, Mich.	FERTIMEX	495,000	Fecha de op: 1986
Urea	Salamanca, Gto.	FERTIMEX	495,000	Fecha de op: 1986
Urea	Indefinida	FERTIMEX	495,000	Fecha de op: 1988
Metilami- nas	Cozoleacaque, Ver.	CELARESE MEXICANA	8,000	(1)
Acido A- cético	Celaya, Gto. Cozoleacaque, Ver.	CELARESE MEXICANA	8,500 108,000	(2)
Poliesti- reno	Puebla, Pue.	POLIESTI- RENO Y DE- RIVADOS S.A		En proyecto
Poliesti- reno expan- sible	Sta. Clara, Edo. Mex.	POLILULAS	3,500 8,500	(3)

PRODUCTO	LOCALIZACION	PLANTA (ó Empresa)	CAP. NOM. (Ton. año)	AÑO EN QUE INICIO/OBSERVACIONES
Acido Tereftálico	Altamira, Tamps.	PETROCEL	50,000	(4)
Acido Tereftálico grado fibra	Zona Itzmo, Ver.	TEREFTALATCS MEX.		En proyecto
Ac. Tereftálico grado fibra.	Cozoleacaque, Ver.			(5)
Acetaldehído	Cangrejera, Ver.	ACETALDEHÍDO	100,000	1980
Acrilonitrilo.	Tula, Hgo.	Acrilonitrilo, PÉ-MEX	50,000	1979
Acrilonitrilo	Morelos, Ver.	Acrilonitrilo	50,000	En inventaria Fecha de op: Ene. 1. E.
Acrilonitrilo	Altamira, Tamps.	Acrilonitrilo	50,000	En inventaria Fecha de op: 1987
Amoniaco Anh. Carb.	Cozoleacaque, Ver.	Amoniaco IV	445,000 560,000	1977 1.77
Amoniaco Anh. Carb.	Cozoleacaque, Ver.	Amoniaco V	445,000 560,000	1.78 1.78

PRODUCTO	LOCALIZACIÓN	PLANTA	CAP. NOM.	AÑO DE COME- NCIOS/DE- SERVICIOS.
Amoniaco	Cozoloacaque,	Amoniaco	445,000	1981
Anh. Car.	Ver.	VI	560,000	1981
Amoniaco	Cozoloacaque,	Amoniaco	445,000	1981
Anh. Car.	Ver.	VII	560,000	1981
Amoniaco	Camargo, Chih.	Amoniaco	445,000	En ingeniería.
Anh. Car.		EE	560,000	Fecha de op: Jul. 1984.
Amoniaco	Lázaro Cárde- nas, Mich.	Amoniaco	445,000	En planeación
Anh. Car.			560,000	Fecha de op: Jul. 1986
Amoniaco	Salina Cruz, Oax.	Amoniaco	445,000	En ingeniería
Anh. Car.			560,000	Fecha de op: Abr. 1984
Amoniaco	Tula, Hgo.	Amoniaco	445,000	En planeación
Anh. Car.			560,000	
Benceno	La Cangrejera, Ver.	Hidrode- alquilado- ra de Tol.	100,000	En construc- ción. Fecha de op: Jul. 1982
Benceno	La Cangrejera, Ver.	Fracciona- dora de A- romáticos	250,000	En construc- ción. Fecha de op: mar. 1982
Benceno	Laguna del Estión, Ver.	Hidrodeseul- furadora de gasolina na- tural	200,000	En planeación Fecha de op: Ene. 1982
Cumeno	La Cangreje- ra, Ver.	Cumeno	40,000	1981
Cumeno	Laguna del Estión, Ver.	Cumeno	60,000	En planeación Fecha de op: Ene. 1986



PRODUCTO	LOCALIZACIÓN	PLANTA	CAP. NDL.	AÑO DE QUE EMPIEZO/CE- LEBRACIONES.
Cloruro de Vinilo	Laguna del Catión, Ver.	Cloresos IV	300,000	En planeación. Fecha de op: Jul. 1966
Dicloro- etano (oxi- clorinación)	Pajaritos, Ver.	Dicloro- etano (oxi- clorinación)	215,000	En construc- ción. Fecha de op: Dic. 1961
Dicloro- etano (Clo- rinación di- recta)	Pajaritos, Ver.	Dicloro- etano III	115,000	En construc- ción. Fecha de op: Dic 1961
Estireno- Etilbenceno	La Cangrejera, Ver.	Estireno y etilbenceno	250,000 107,500	En construc- ción. Fecha de op: Jul. 1962.
Estireno- etilbenceno	Laguna del Catión, Ver.	Estireno etilbenceno	150,000 107,500	En planeación Fecha de op: abr. 1966
Etileno	Pozos Vieja, Ver.	Etileno	1:2,000	1978
Etileno	Lorelos, Ver.	Etileno VI	500,000	En construc- ción. Fecha de op: Jul. 1965
Etileno	Dos Lomas, Tab.	Etileno	400,000	En planeación. Fecha de op: ene. 1967.
Etileno	La Cangrejera, Ver.	Etileno	500,000	En construc- ción. Fecha de op: sep. 1966
Etileno	Laguna del Catión, Ver.	Etileno	500,000	En planeación Fecha de op: jul. 1966

PRODUCTO	LOCALIZACION	PLANTA	CAP. NOM.	AÑO EN QUE INICIO/COMSERVICIOS.
Metanol	San Martín Texmelucan, Pue.	Metanol II	150,000	1979
Metanol	Laguna del Ostión, Ver.	Metanol I	825,000	En ingeniería Fecha de Op: Ene. 1986.
Metanol	Laguna del Ostión, Ver.	Metanol II	825,000	En planeación Fecha de op: Jul. 1987
Oxido de Etileno	La Cangrejera, Ver.	Oxido de Etileno	100,000	1981
Oxido de Etileno	Morelos, Ver.	Oxido de Etileno III	200,000	En ingeniería Fecha de op: Oct. 1985.
Percloroetileno	Pajaritos, Ver.	Percloroetileno	8,000	(6)
Percloroetileno	Laguna del Ostión, Ver.	Clorados IV	16,000	En planeación
Percloroetileno	Pajaritos, Ver.	Percloroetileno II	16,000	En construcción. Fecha de op: ene. 1982
P-xileno	La Cangrejera, Ver.	Fraccionadora de Aromáticos	370,000 (MyP xileno)	En construcción. Fecha de op: mar. 1982
P-xileno	La Cangrejera, Ver.	Cristalización de o-xileno	240,000	En construcción. Fecha de op: mar. 1982
Xilenos	Laguna del Ostión, Ver.	Extractor y Fraccionadora de Aromáticos	370,000	En planeación. Fecha de op: Ene. 1985.
P-xileno	Laguna del Ostión, Ver.	Cristalización de P-xileno	240,000 216/día	En planeación Fecha de op: ene 1986

PRODUCTO	LOCALIZACION	PLANTA	CAP. NOM.	AÑO EN QUE INICIO/OPERACIONES.
Polietileno B.D.	La Cangrejera, Ver.	Polietileno B.D.	240,000	En construcción. Fecha de op: Jul. 1982
Polietileno B.D.	Laguna del Ostión, Ver.	Polietileno B.D.	240,000	En planeación. Fecha de op: Mar. 1986
Polietileno A.D.	Poza Rica, Ver.	Polietileno Baja Presión	100,000	1978
Polietileno A.D.	Dos Bocas, Tab.	Polietileno Baja Presión	100,000	En planeación. Fecha de op: Jul. 1987
Polietileno A.D.	Morelos, Ver.	Polietileno A.D.	100,000	En construcción. Fecha de op: Oct. 1985
Tetracloruro de Carbono	Laguna del Ostión, Ver.	Clorados IV	16,000	En planeación
Tetracloruro de Carbono	Pajaritos, Ver.	Tetracloruro de Carbono	16,000	En construcción. Fecha de op: ene. 1982
Tetracloruro de Carbono	Altamira, Tamp.	Celulosa y Derivados	500	(7)
Ac. Acrílico.	Altamira, Tam.	Ac. Acrílico	30,000	En inventaría. Fecha de op: Jul. 1982
Oxido de Propileno	Morelos, Ver.	Oxido de Propileno	100,000	En planeación. Fecha de op: Sep. 1987
Propileno	Cadereyta, N.L.	Catalítica	45,000	1980
Propileno	Salaranca, Gto.	Catalítica	45,000	1979

PRODUCTO	LOCALIZACION	PLANTA	CAP. NUm.	AÑO EN QUE INICIO/OP- SERVACIONES
Propileno	Salina Cruz, Oax.	Catalítica	45,000	1980
Propileno	Dos Bocas, Tab.	Etileno	100,000	En planeación Fecha de op: Ene. 1987
Propileno	Laguna del Ostión, Ver.	Etileno	26,900	En ingeniería Fecha de op: Feb. 1986
Propileno	Morelos, Ver	Etileno VI	26,900	En construc- ción. Fecha de op: Jul. 1985
Propileno	Morelos, Ver.	Propileno	350,000	En ingeniería Fecha de op: Jul. 1985
Polipropi- leno	Dos Bocas, Tab.	Polipropi- leno	100,000	En planeación Fecha de op: Jul. 1987
Polipropi- leno	Morelos, Ver.	Polipropi- leno	100,000	En ingeniería Fecha de op: Jul. 1985
Butadieno	Morelos, Ver.	Butadieno II	100,000	En ingeniería Fecha de op: Ene. 1986
O-xileno	La Cangrejera, Ver.	Fracciona- dora de A- romáticos	55,000	En construc- ción. Fecha de op: Mar. 1982
O-xileno	Laguna del Ostión, Ver.	Fracciona- dora de Xi- lenos	55,000	En planeación Fecha de op: Ene. 1986
Tolueno	La Cangrejera, Ver.	Fracciona- dora de A- romáticos.	371,000	En construc- ción. Fecha de op: Mar. 1982
Tolueno	Laguna del Ostión Ver.	Reformado- ra de Gaso- lina Ligera BTX	371,000	En planeación Fecha de op: Ene. 1986

PRODUCTO	LOCALIZACION	PLANTA	CAP. NOF.	AÑO EN QUE INICIO/OBSERVACIONES
Formaldehido	Parral, Chih.	Formoqui- mia, S.A.	9,900	En construc- ción
Formaldehido	Lerma, Mex.	Ind. Resis- tol	12,000	En operación
Formaldehido	Xalostoc, Mex.	Química Borden	33,000	(8)
Etilen- glicoles	San Cosme Xalostoc Tlax.	Glicoles Mexicanos	100,000 10,000 3,000	(9)
Etilen, Pro- pilenglico- las, Glico- éteres	Lerma, Edo. de Mex.	Poliolcs	35,000 8,000 10,000	En operación
Pentaeri- tritol	Pue, Pue.	Formo Pen- ta y Deri- vados S.A.	5,000	En proyecto
Anilina	Altamira, Tamps.	Novo Quím. S.A de C.V.	2,440	(10)
Policap- rolactama	Monterrey, N.L ó Tan- pico Tamps.	Alfa In- dustrias	30,000	(11)
Policap- rolactama	Ocotlán, Jal. Toluca, Mex. Querétaro, Gro.	Celanese Mexicana	16,800 12,000 7,000	(12)
Policap- rolactama	Puerto Indus- trial de Coatzaco- acoalcos, Ver.	Foran- to In- dustrial Somex.	30,000	(13)
Parafinas Cloradas	Tula, Ggo.	N-parafinas	20,000	En ingeniería
Ciclohexano	La Cangreje- ra, Ver.	Ciclohexano	120,000	En ingeniería Fecha de op: Jun. 1962

866

PRODUCTO	LOCALIZACION	PLANTA	CAP. NOM.	AÑO EN QUE INICIO-OBSERVACIONES
Anhidrido Ftálico	Lerma, Mex.	Celanese Mexicana	25,000	En operación
Alcohol Polivinílico	Santiago. T. Mex.	Polivin	3,000	En construcción.

## Notas:

- (1) La planta empezará a producir en un lapso máximo de 37 meses a partir de la fecha del Diario Oficial ( 24-VII-79)
- (2) Ampliación a la capacidad de la planta en Celaya Gto. e instalación de una nueva planta en Cozoleacaque Ver. La planta de Cozoleacaque empezará a producir en un plazo máximo de 37 meses a partir de la fecha del Diario Oficial ( 24-VII-79).
- (3) Se autorizó aumento en la capacidad y la inversión al permiso publicado en Diario Oficial del 10-IV-78.
- (4) Empezará a producir en un lapso máximo de 32 meses a partir de la fecha de publicación en Diario Oficial (16-II-81).
- (5) En proyecto. La planta empezará a producir en un lapso máximo de 49 meses contados a partir de la publicación del permiso en el Diario Oficial ( 9-I-81).
- (6) Para el período 1980-81 no se registró cifra alguna en la elaboración de éste producto (según Memoria de Labores de Pemex)
- (7) La planta empezará a producir en un lapso máximo de 25 meses a partir de la fecha del Diario Oficial(30-VII-79).
- (8) Producto autorizado con fecha de Diario Oficial 31-VII-80
- (9) Productos autorizados: Mono, Di y Trietilenglicol con fecha de Diario Oficial 3-VI-77

- (10) Producto autorizado con fecha de Diario Oficial 24-V-78
- (11) La planta empezará a producir en un lapso máximo de 25 meses a partir de la fecha del Diario Oficial ( 8-XII-80).
- (12) La planta empezará a producir en un lapso máximo de 25 meses a partir de la publicación del Diario Oficial ( 8-VIII-80).
- (13) La planta empezará a producir en un plazo máximo de 37 meses a partir de la fecha del Diario Oficial (23-V-80).



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- INTRODUCCION A LOS PROCESOS QUIMICOS INDUSTRIALES. Richard M. Stephenson.
- 2.- CHEMICAL PROCESS INDUSTRIES. R. Morris Shreve, Joseph A. Brinic., Jr.
- 3.- ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. Diril Othmer. Vol. 1 al 22.
- 4.- CHEMICAL AND PROCESS TECHNOLOGY ENCYCLOPEDIA. Douglas. M. Consdime.
- 5.- HYDROCARBON PROCESSING. PETROCHEMICAL HANDBOOK. Nov. 1977.
- 6.- HYDROCARBON PROCESSING. PETROCHEMICAL HANDBOOK. Nov. 1979.
- 7.- HYDROCARBON PROCESSING. REFINING HANDBOOK. Sept. 1982.
- 8.- HYDROCARBON PROCESSING. PETROCHEMICAL HANDBOOK. Nov. 1981.
- 9.- HYDROCARBON PROCESSING. WORLD-WIDE HPI CONSTRUCTION BOXSCO RE. Oct. 1978.
- 10.- HYDROCARBON PROCFSSING. WORLD-WIDE HPI CONSTRUCTION BOXSCO RE. Feb. 1979.
- 11.- HIDROCARBON PROCESSING. HPI CONSTRUCTION BOXSCORE. Oct.- 1981.
- 12.- PROCESS SINHTYSIS. Dale F. Rudd.
- 13.- INGENIERIA DE PROCESOS. José Giral. Francisco Barnés A - lejandro Ramírez.
- 14.- TECNOLOGIA APROPIADA. Jose Giral. Sergio Gonzalez.
- 15.- DEMANDA TECNOLOGICA EN LA INDUSTRIA QUIMICA. 1977-1982.- Jose Giral B. Sergio Gonzalez P. Grupo de Desarrollo de-

Tecnología. Fac: de Química. UNAM.

- 16.- TRANSFERENCIA DE TECNOLOGIA: ELEMENTOS DE DECISION PARA EL EMPRESARIO. José Giral B., Francisco Nieto.
- 17.- ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA. Ed. 1982.
- 18.- DESARROLLO Y PERSPECTIVAS DE LA INDUSTRIA PETROQUIMICA - MEXICANA. INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.
- 19.- DEMANDA DE PRODUCTOS PETROQUIMICOS DEL SECTOR BASICO. INS TITUTO MEXICANO DEL PETROLEO. División de Planeación de la Petroquímica. 1981.
- 20.- MEMORIA DE LABORES. PEMEX. 1982.