

2 Ej. No. 66.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

---

FACULTAD DE QUIMICA

**Oxideshidrogenación de Butenos para obtención  
de Butadieno, ventajas sobre otros métodos**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

**Jorge Juan Mencarini Rivera**

1984



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.

# C O N T E N I D O

## INTRODUCCION

### I.- Generalidades

- 1.1 Propiedades Físicas.
- 1.2 Propiedades Químicas
- 1.3 Uso del Butadieno.

### II. Procesos para la obtención de butadieno.

- 2.1 Procesos a partir de alcohol
  - 2.1.1 Proceso de Conversión Directa.
  - 2.1.2 Proceso Aldol
  - 2.1.3 Métodos de Etileno
  - 2.1.4 Métodos de Acetileno
  - 2.1.5 Condensación de Acetaldehído
  - 2.1.6 Método de Crotonaldehido
- 2.2 Procesos de Deshidrogenación de n-butano
  - 2.2.1 Proceso Houdry
  - 2.2.2 Proceso Phillips
- 2.3 Procesos de Deshidrogenación de n-butenos
  - 2.3.1 Proceso ESSO
  - 2.3.2 Proceso DOW
  - 2.3.3 Proceso SHELL
- 2.4 Procesos de Oxideshidrogenación
  - 2.4.1.1 Proceso Phillips O-X-D
  - 2.4.1.2 Proceso British Petroleum

- 2.4.1.3 Proceso Petro-Tex OXO-D
- 2.4.2 Procesos de Oxideshidrogenación en presencia de halógenos.
  - 2.4.2.1 Proceso Shell
- 2.5 Procesos de Extracción.
  - 2.5.1 Proceso de Extracción con CAA
    - 2.5.2.1 Proceso de Extracción con Furfural
    - 2.5.2.2 Proceso de Extracción con Acetonitrilo
  - 2.5.1 Proceso de Extracción con Dimetilacetamida
  - 2.5.2 Proceso de Extracción con n-metil pirrolidona
  - 2.5.3 Proceso de Extracción con dimetil formamida

### III Aspectos Económicos.

- 3.1 Aspectos Económicos
- 3.2 Variación de las Capacidades en las Plantas.

### IV Comparación Técnica.

- 4.1 Comparación Técnica.
- 4.2 Comparación de los Procesos de Deshidrogenación de n-butano
- 4.3 Comparación de los Procesos de Deshidrogenación de n-butenos
- 4.4 Comparación de los Procesos de Extracción.
- 4.5 Comparación de los Procesos de Oxideshidrogenación.
  - 4.5.1 Comparación de la Alimentación en los Procesos de Oxideshidrogenación.
  - 4.5.2 Consumo de Servicios Auxiliares para los Procesos de Oxideshidrogenación de Butenos.

4.6 Comparación de los Procesos de Deshidrogenación de butanos y butenos.

4.7 Comparación entre los Procesos de Deshidrogenación y los de Oxideshidrogenación.

V. Comparación Económica.

5.1 Comparación Económica.

5.2 Comparación Económica entre los Procesos de Deshidrogenación de Butano y Deshidrogenación de Buteno.

5.3 Comparación Económica entre los Procesos Houdry de Deshidrogenación de Butano y el Proceso Shell de Oxideshidrogenación de Butano.

5.4 Comparación Económica de los Procesos de Extracción.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

Es de suma importancia para el país el proyectar una planta para producir butadieno, compuesto que polimeriza fácilmente y que se utiliza principalmente para la elaboración de hules sintéticos como: hule estireno-butadieno, hule polibutadieno y hule acrilonitrilo-butadieno, cuyo principal uso se encuentra en la industria llantera, ya que traería como resultado principalmente un aumento en la capacidad existente y una disminución en sus importaciones, con lo cual se lograría una disminución en la fuga de divisas tan importante en el período económico por el que atraviesa nuestro país.

En la presente tesis se han desarrollado los trabajos de investigación -- así como las conclusiones y recomendaciones que se relatan a continuación en los diferentes capítulos de este trabajo, todos ellos enfocados a la comparación de tecnologías de proceso para producir butadieno, para así poder obtener la tecnología más adecuada para implementarse en nuestro país.

Los objetivos de la tesis pueden resumirse de la siguiente manera:

Hacer una investigación, descripción y clasificación de los diferentes procesos existentes en el mundo para producir butadieno, agrupándolos de acuerdo a la materia prima utilizada y al tipo de reacción química involucrada para después poder analizarlos por grupos.

Analizar la situación mundial del butadieno con respecto a las capacidades de las plantas industriales instaladas, el precio de venta y costos de las plantas. Así mismo hacer un estudio sobre la oferta y la demanda del butadieno en México (principales demandantes, comercio exterior, producción doméstica y consumo nacional aparente).

Comparar los procesos desde un punto de vista técnico en base al tipo de -

reacción química involucrada, conversión y selectividad obtenida, condiciones de operación, requerimientos de servicios auxiliares y requerimientos o condiciones propias de cada proceso.

Hacer una comparación desde el punto de vista económico de algunos procesos debido a que no se dispone de mucha información en la literatura sobre costos de procesos.

El trabajo concluye con una presentación a manera de síntesis de conclusiones y recomendaciones relativas como una primera aproximación para la selección de la tecnología de proceso más apropiada.



CAPITULO I

GENERALIDADES

### Propiedades Físicas.

Butadieno, también conocido como: 1-3 butadieno, biviniló, divinilo, -eritreno, pirrolileno, bietileno o viniletileno.

El Butadieno a temperatura ambiente es un gas incoloro, no corrosivo, inflamable y con un olor aromático (1,2).

A continuación se dan algunas de sus propiedades:

Fórmula:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Peso Molecular 54.088

Punto de ebullición a 1 atm (3). - 44°C - 24.08°F

Punto de fusión a 1 atm (3,4) - 108.9°C - 163.67°F

Variación de cambio del punto de ebullición 1.528 (°F) • (in Hg)  
con la presión a su punto de ebullición normal (4).

Temperatura Crítica Tc (5) 152°C 305.6°F

Presión Crítica Pc (5) 42.7 atm 627.7 lb/in<sup>2</sup>

Volumen Crítico (5) (cm<sup>3</sup>/gmol) 220.8

Densidad Crítica ( g/ml) 0.245

Factor de Compresibilidad Crítico Zc (5) 0.270

Factor de Compresibilidad a Diferentes Temperaturas (6)

Ver figura 1.1

Volumen Específico del Vapor a 32°F y 14.7 lb /in<sup>2</sup> (ft<sup>3</sup> /lb)(4) 6.46

Densidad del Vapor a 0°C y 760 mmHg (4) ( g/ml) 0.00248

Peso específico como gas (Aire=1) (3) 1.877

Peso específico como líquido (Agua a 60°F=1) (3) 0.6263

Presión de Vapor a Distintas Temperaturas (5)

Ver figura 1.2

Conductividad Térmica del Gas (5)

Ver figura 1.3

Conductividad Térmica del Líquido (5)

Ver figura 1.4

Calor de Vaporización en el Punto de Ebullición Normal (4)

cal/g 99.8

Para otras Temperaturas

Ver figura 1.5

Calor de Fusión (4) 35.28 cal/g 1908 cal/mol

Calor de Formación a 25°C  $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$  (2)

Gas 26.33

Líquido 21.21

Energía Libre de Formación del Gas a 25°C (2)  $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$  36.01

Calor de Combustión del Vapor a 25°C y 1 atm (4) 11.055 cal/g  
607.94  $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

Calor Específico del Vapor a 25°C cal/g°C (4) 0.32

A otras Temperaturas

Ver figura 1.6 (5)

Calor Específico del Líquido a 25°C cal/g°C (4) 0.517

A otras Temperaturas

Ver figura 1.7 (5)

Coefficientes de Expansión como Líquido (3)

0.001022/°F entre + 5°F y + 70°F

Índice de refracción para la línea D a 25°C (4) 1.4293

Tensión Superficial.

Ver figura 1.8 (5)

Viscosidad del Vapor

Ver figura 1.9 (5)

Viscosidad del Líquido

Ver figura 1.10 (5)

#### Solubilidad:

Ligeramente soluble en agua, mas o menos soluble en metanol y etanol, soluble en disolventes orgánicos comunes, tales como: acetona, éter, benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, acetonitrilo, dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidinona, etc. Forma azeótropos con amoníaco, metilamina, acetaldehído, N-butano y 2 buteno (1,2).

#### Seguridad.

Los principales peligros radican en su alta inflamabilidad y reactividad química.

Límites de Explosividad: 2-11.5% volumen de butadieno en aire

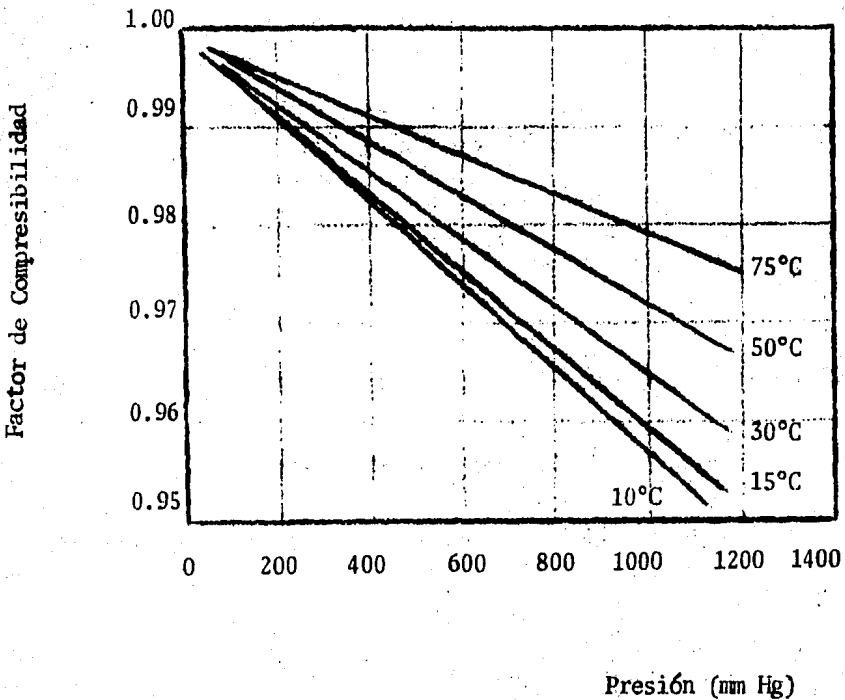
Temperatura de Autoignición: 450°C

Butadieno forma peróxidos explosivos en contacto con el aire, estos pueden ser peligrosos cuando son concentrados y calentados; por ejemplo durante una destilación. Además promueven la polimerización. La formación de peróxidos puede ser prevenida por la exclusión de aire o por

la adición de un inhibidor, como por ejemplo, t-butilcatecol, hidroquinona, di-n-butilamina, etc.

Los efectos fisiológicos del 1-3 butadieno pueden variar de individuo a individuo. Exposiciones a altas concentraciones tienen un efecto narcótico. Es irritante a la piel, ojos y vias respiratorias y puede causar náusea. Como recomendación, la máxima concentración permisible para una exposición de 8 horas es 1000 ppm en volumen (1,2).

Figura 1.1 Factor de Compresibilidad.



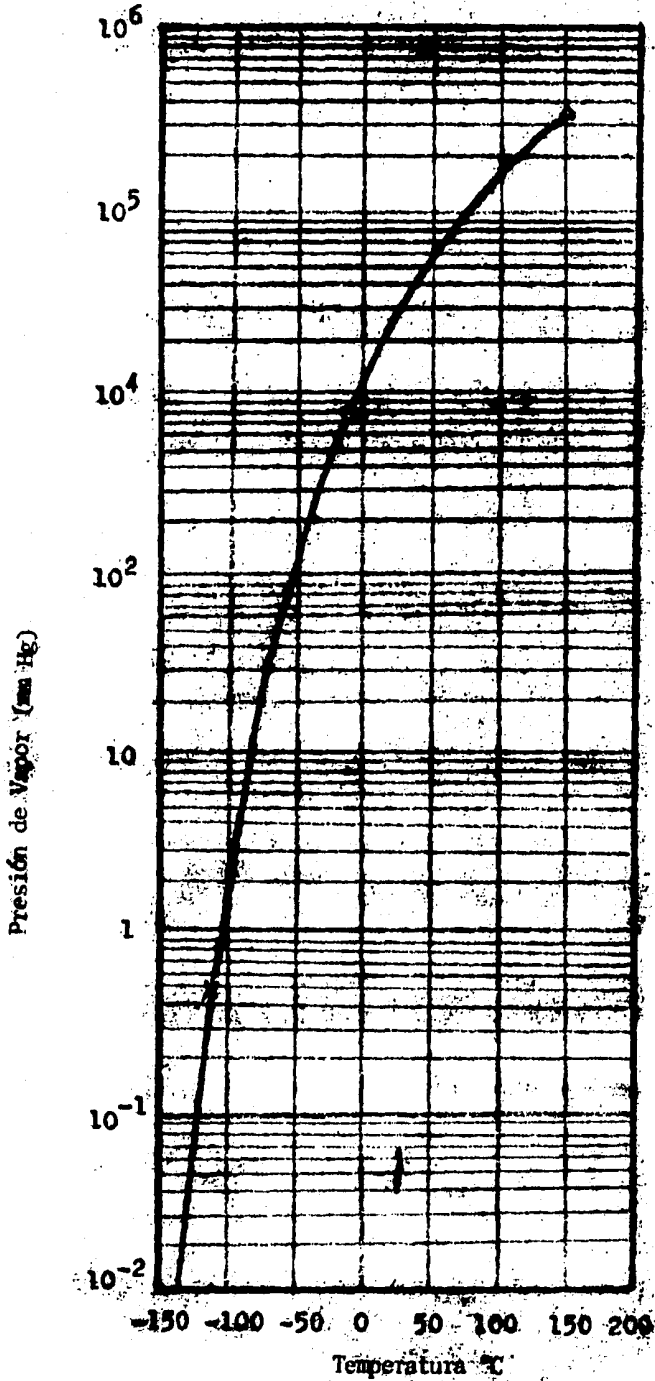


Figura 1.2 Presión de Vapor

Figura 1.3 Conductividad Térmica del gas

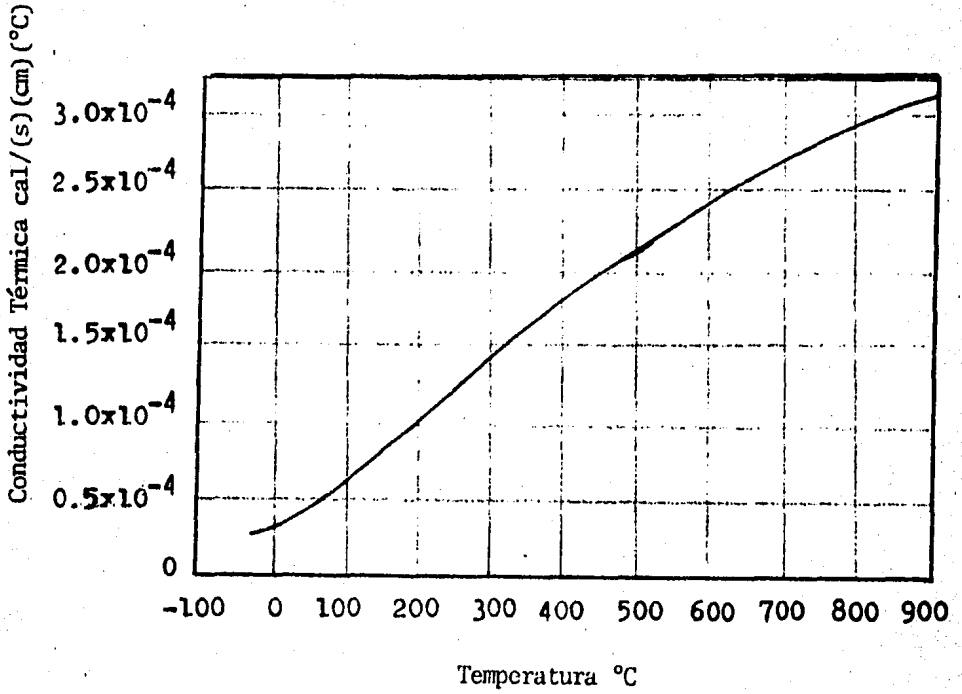


Figura 1.4 Conductividad Térmica del líquido

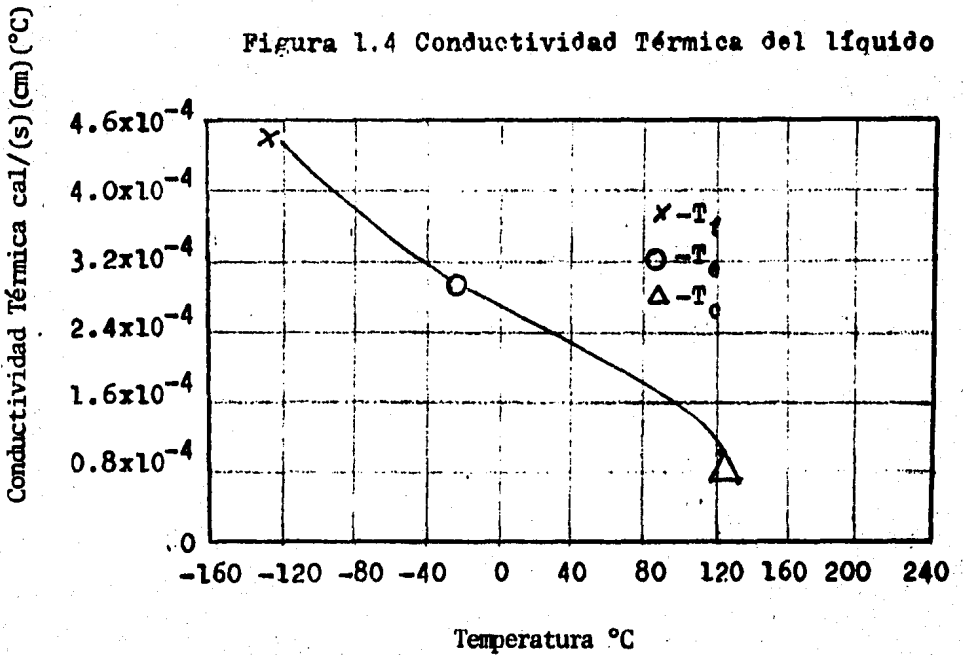


Figura 1.5 Calor de Vaporización

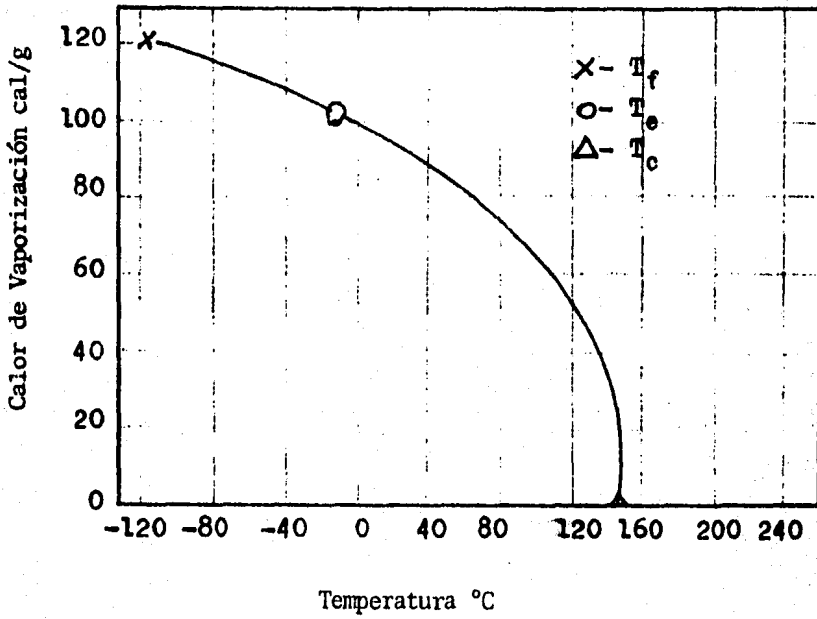


Figura 1.8 Tensión Superficial

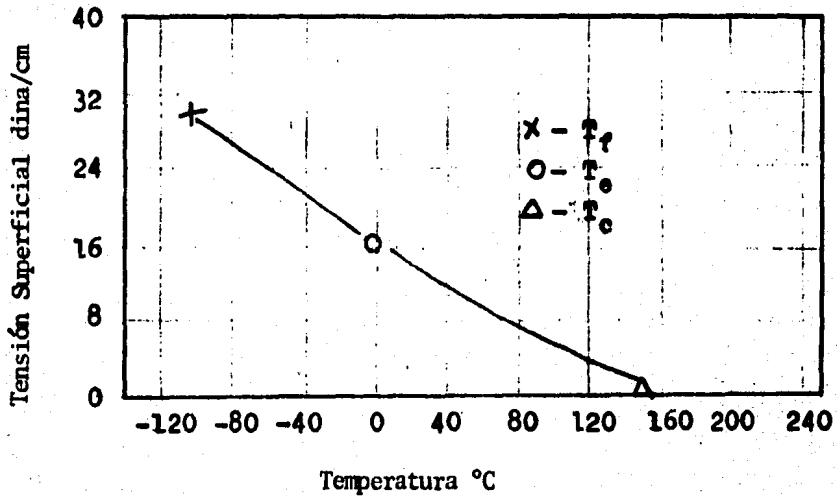




Figura 1.6 Calor Específico del vapor

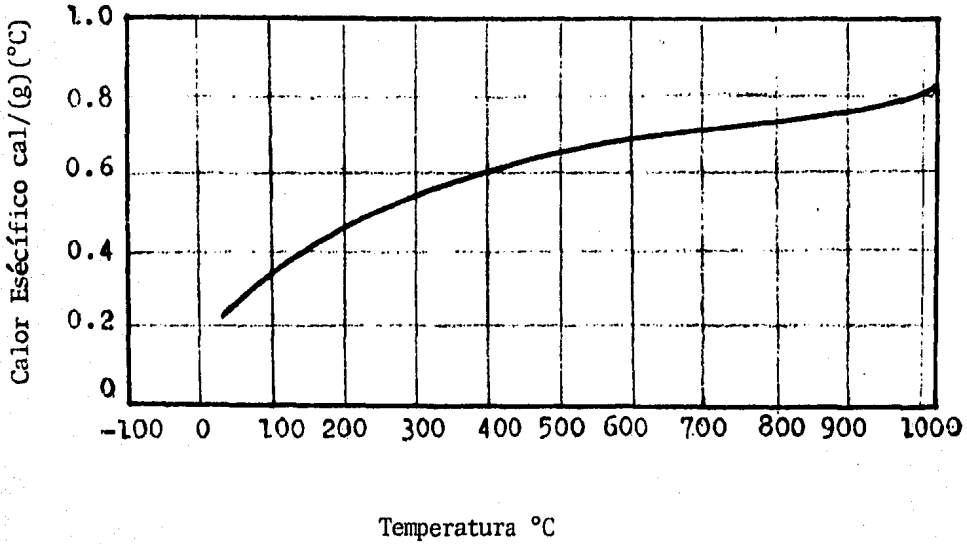


Figura 1.7 Calor Específico del líquido

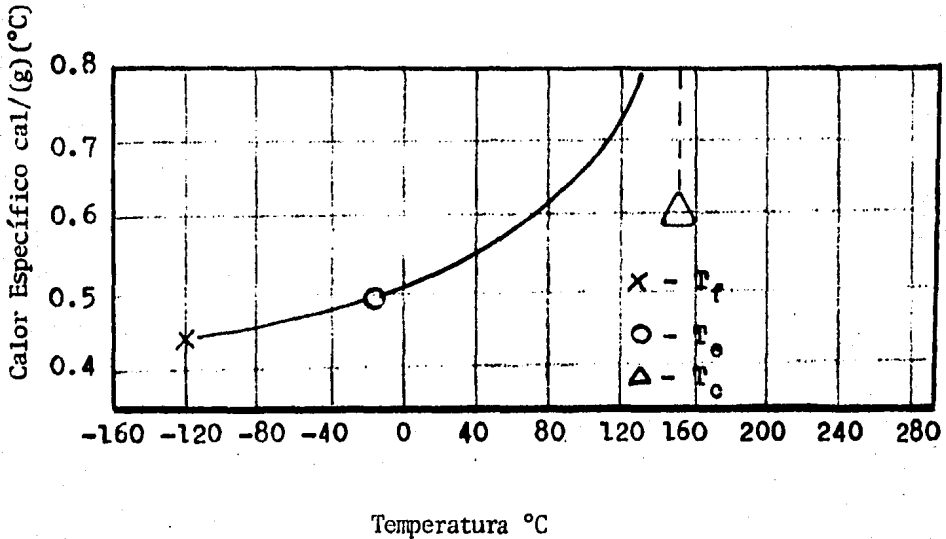


Figura 1.9 Viscosidad del vapor

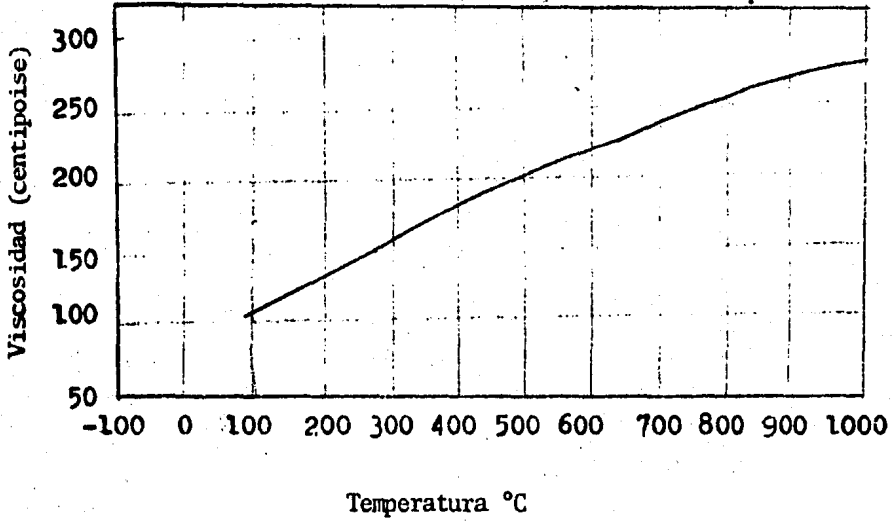
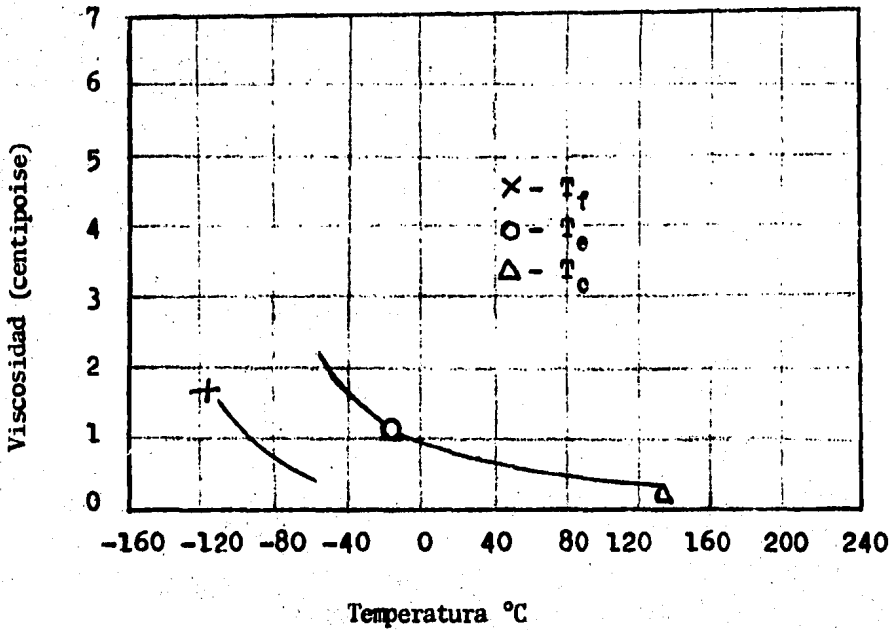
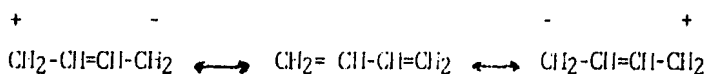


Figura 1.10 Viscosidad del líquido

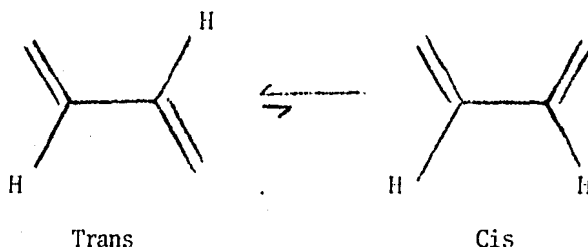


## 1.2 Propiedades Químicas.

El 1-3 butadieno es considerado un híbrido de resonancia en base a la teoría de valencia-enlace con una energía de resonancia de 3.5 Kcal/mol



La molécula de butadieno tiene una configuración plana; dos conformaciones son posibles. La "Cis" y la "Trans", las cuales están en equilibrio.



La forma "Cis" predomina a  $-75^{\circ}\text{C}$ , y la forma "Trans" predomina a temperatura ambiente. Ahora bien, la orientación "Cis" es requerida en algunas reacciones por consideraciones estereoquímicas.

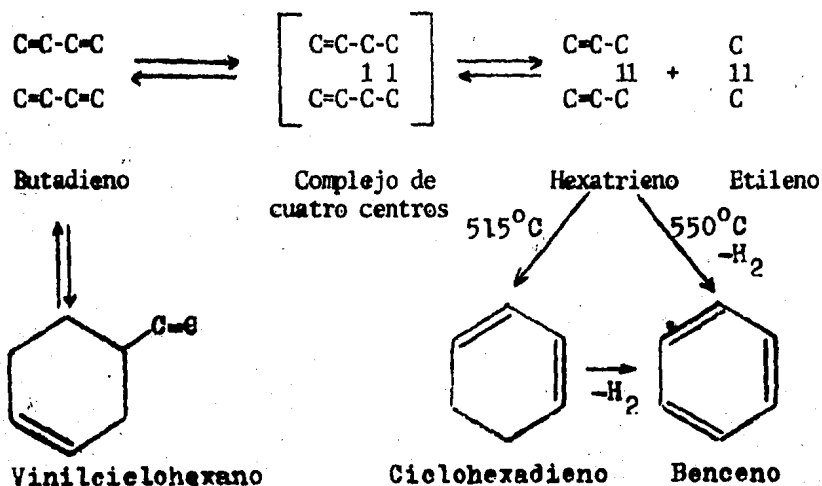
La gran versatilidad que tiene el butadieno como materia prima está reflejada en la gran variedad de reacciones químicas que presenta, como por ejemplo: condensación Diels-Alder, polimerización, reacciones de ciclización, oxidación, adición y sustitución, alquilación; reacciones envolviendo: radicales libres, carbono, hidrógeno y monóxido de carbono, amoníaco, formación de complejos, etc.

A continuación se describen algunas de las más importantes (1,2).

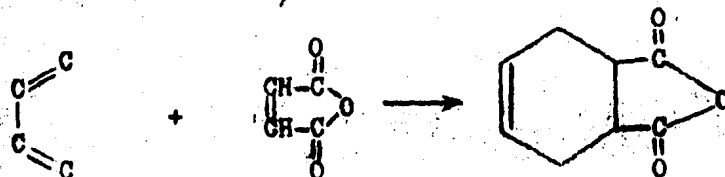
### Reacciones Diels-Alder.

El butadieno reacciona con una variedad muy grande de dienófilos, para

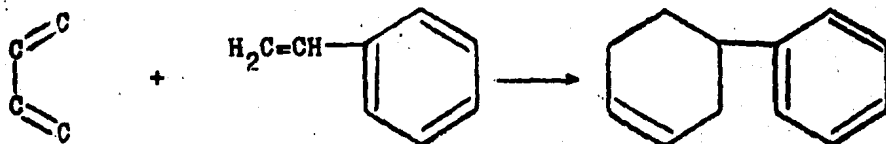
dar derivados cíclicos, como por ejemplo la síntesis de ciclohexeno, ciclohexadieno, y benceno mediante la desproporción de butadieno (7).



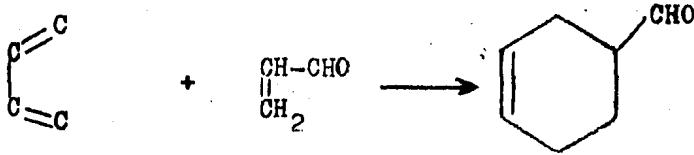
Reacciona con anhídrido maléico para producir anhídrido tetrahidroftálico:



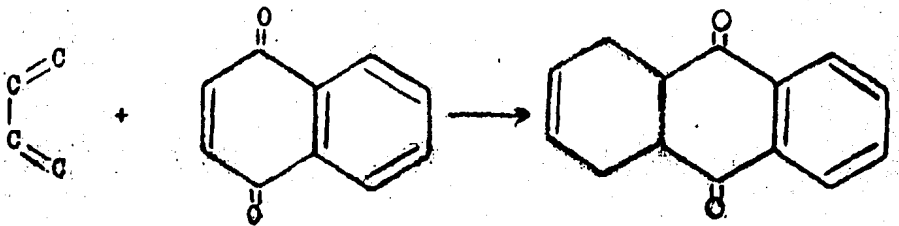
Reacciona con estireno para producir 4-fenilciclohexeno:



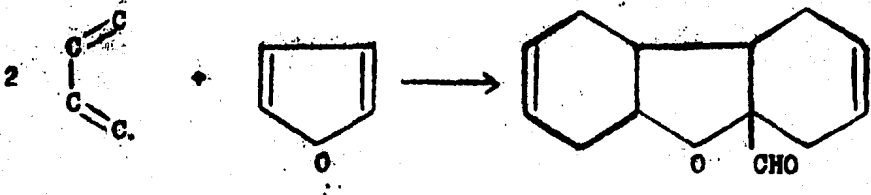
Reacciona con acroleína para producir Tetrahidrobencaldehído:



Reacciona con 1,4-naftaquinona para producir tetrahidroantraquinona.



Reacciona con furfural para producir un cetrímero

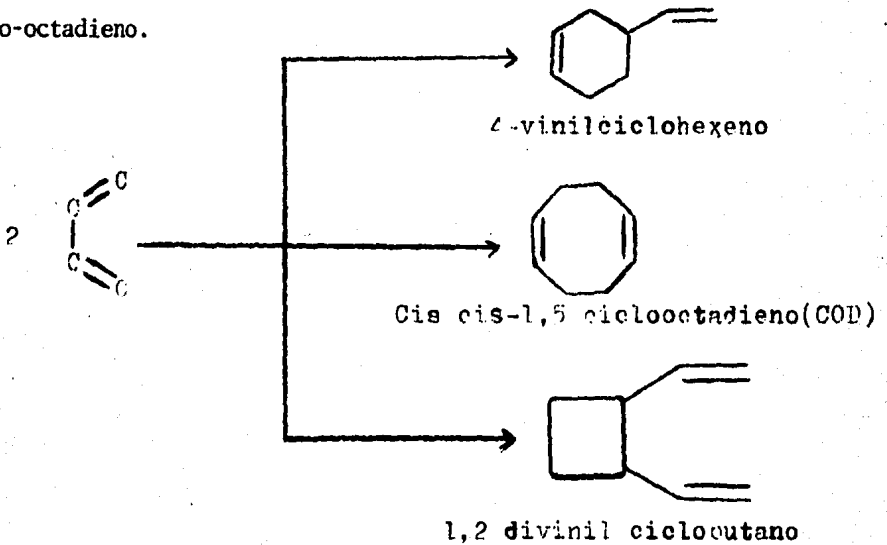


Reacciones de Ciclización.

(2,8,9) El butadieno puede ser convertido en distintos ciclos o dímeros y trímeros de cadena abierta, dependiendo de las condiciones de reacción y del tipo de catalizadores usados.

Reacciones de Ciclodimerización.

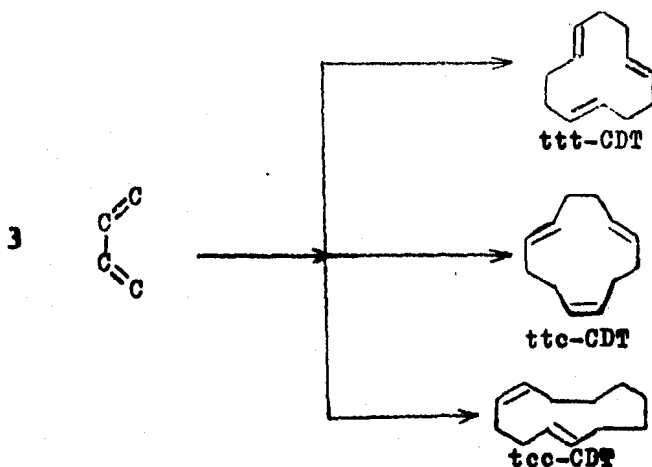
Usando catalizadores de níquel preparados por reducción electrolítica los productos predominantes son: vinilciclohexeno y 1,5 ciclo-octadieno; el 1,2 divinilciclobutadieno es formado cuando hay reacomodo de ligaduras en condiciones adecuadas de reacción. Usando catalizadores fierro, cobre, zeolitas u otros compuestos se obtiene como producto principal el ciclo-octadieno.



Reacciones de ciclotrimerización.

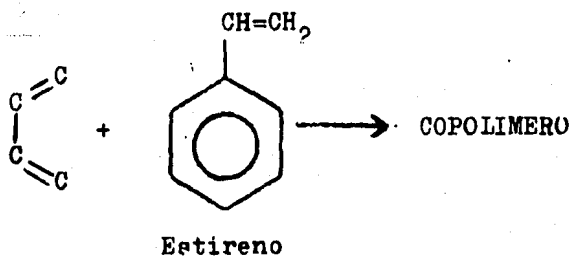
En la ciclotrimerización de butadieno se obtiene 1,5,9 ciclododecatrieno, el cual presenta tres estereoisómeros: isómero trans, trans, trans, isómero trans, trans, cis y el isómero trans, cis, cis. La distribución de éstos isómeros depende principalmente de la temperatura y del tipo de catalizador. Usando como catalizador un complejo de níquel se obtiene como producto principal el isómero, trans, trans, trans. Usando un catalizador tipo Ziegler el isómero principal es el trans, trans, cis. Entre -

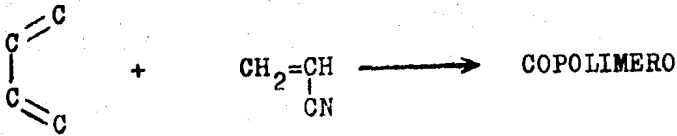
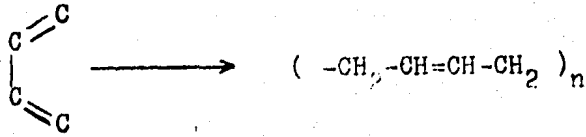
los tres isómeros existen pequeñas diferencias en cuanto a su reactividad química.



### Reacciones de Polimerización.

El butadieno polimeriza bajo una gran variedad de condiciones para dar estructuras correspondientes a la adición 1,2 y 1,4 de el monómero. Los elastómeros sintéticos están basados en butadieno, los tres más importantes son: estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR) y acrilonitrilo-butadieno (ABR).

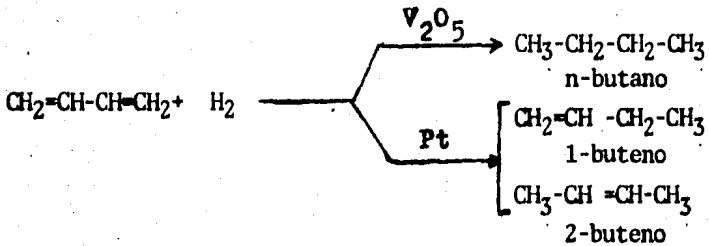




Acrilonitrilo

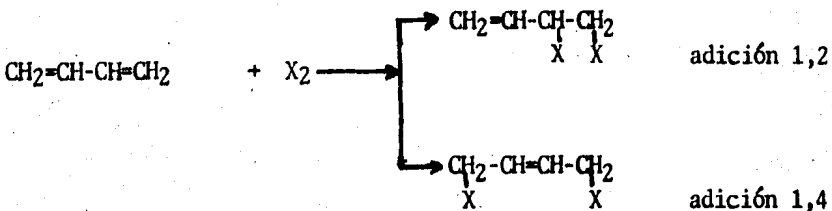
Reacciones de Hidrogenación.

La hidrogenación de butadieno es llevada a cabo usando una gran variedad de catalizadores para producir: butenos y butano.

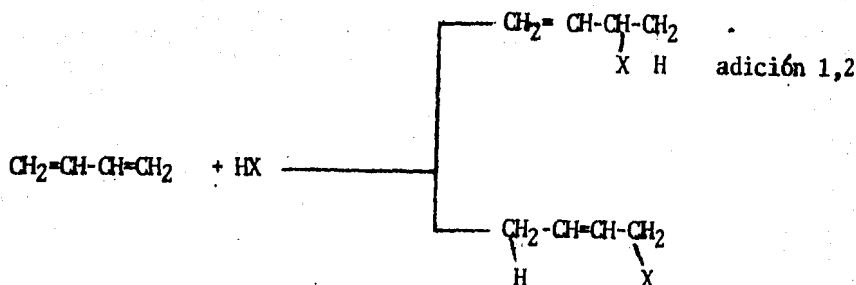


Reacciones de Halogenación.

El butadieno reacciona con  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  y sus haluros correspondientes para dar reacciones de adición 1,2 y 1,4.

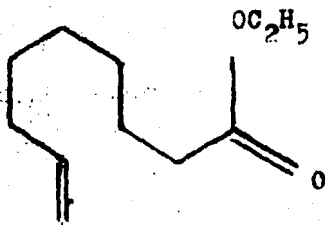
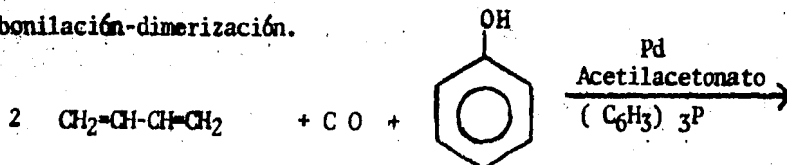






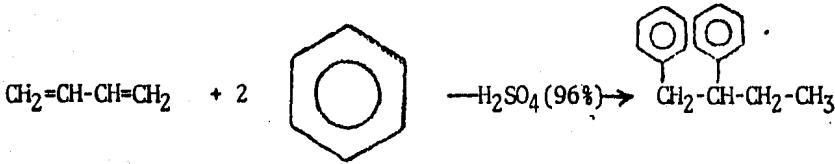
### Reacciones de Carbonilación.

Dos moles de butadieno reaccionan con una mol de monóxido de carbono en alcohol para producir 3,8 nonadienoato. La reacción es en una etapa carbonilación-dimerización.



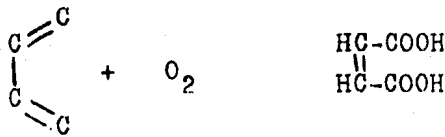
### Reacciones de Alquilación.

El butadieno reacciona con numerosos compuestos aromáticos, bajo catalizadores tipo Friedel-Crafts. Cuando se hace pasar butadieno en una mezcla de benceno y ácido sulfúrico al 96% reacciona para producir 1,2 difenilbutano.

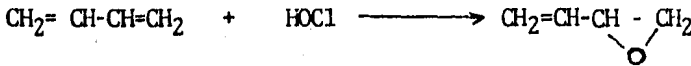


Reacciones de Oxidación

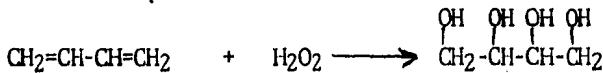
La oxidación de butadieno en fase vapor con aire produce anhídrido maleico. (10)



Reacciona con ácido hipocloroso para producir monóxido de butadieno.



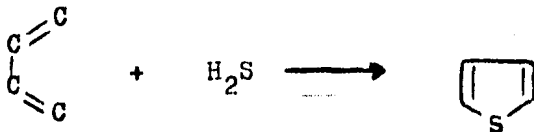
Reacciona con peróxido de hidrógeno para producir eritritol.



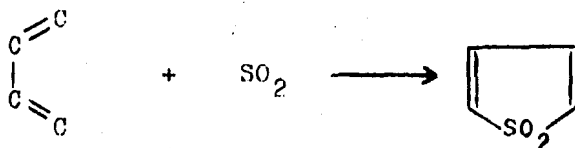
Reacciones con compuestos que contienen azufre:

Reacciona con ácido sulfhídrico para producir

Tiófeno:

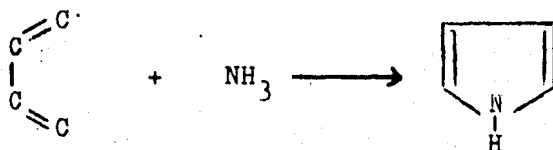


Reacciona casi cuantitativamente con dióxido de azufre para producir 3-sulfonelo:



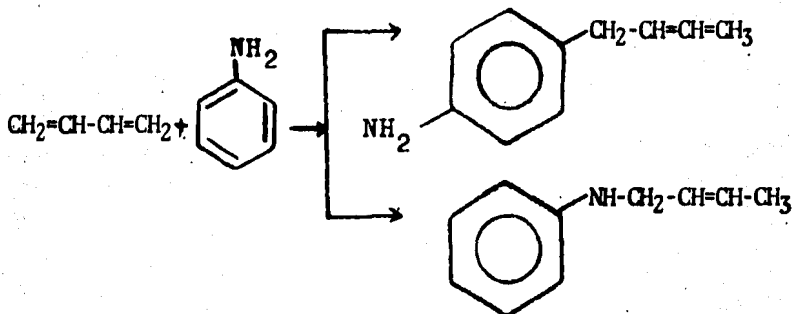
Reacción con amoníaco.

El butadieno reacciona con amoníaco en presencia de cadmio y nitratos de aluminio para producir pirrol:



Reacción con aminas.

El butadieno reacciona con anilina en presencia de ácido clorhídrico para producir dos compuestos principalmente.



### 1.3 Usos de Butadieno.

El butadieno ha tenido gran importancia, no solamente como un componente para la polimerización, como por ejemplo en la producción de hule sintético, sino también es un producto químico intermediario para la síntesis de una gran variedad de compuestos.

A continuación se describen algunos de los principales usos de butadieno.

#### Hule Estireno-Butadieno (SBR)-Styrene-Butadiene Rubber).

Antiguamente conocido como hule Buna.

Es el hule sintético más importante usado en la industria llantera. Esto es debido a las buenas propiedades físicas y mecánicas que presenta, -- además de su favorable costo. El SBR contiene aproximadamente 75% de butadieno y 25% de estireno.

La polimerización de estireno y butadieno toma lugar en emulsión usando radicales libres como iniciadores, tales como peróxidos; y en solución acuosa usando iniciadores aniónicos ó catalizadores de coordinación, los cuales producen bloques de polímeros. El copolímero de tres bloques SBS (estireno-butadieno-estireno) es producido adicionando estireno y butadieno y otra vez estireno; éste es un elastómero termoplástico que puede ser procesado sin vulcanización y además posee propiedades únicas, - tales como alto esfuerzo a la tensión y elongación reversible.

Una gran virtud del SBR es su habilidad para combinarse con hule natural en cualquier relación deseada para dar productos de gran aplicación. La distribución en el uso de SBR en Estados Unidos en 1980 fué como sigue:

Fabricación de hule para llantas automotrices

65%

Usos mecánicos no automotrices	15%
Látex	10%
Usos mecánicos automotrices	5%
Otros	5%

Lo cual nos muestra la gran importancia del SBR en la industria llanterera. (11,12).

#### Hule Polibutadieno (CIS-BR).

Es el más importante polímero para producir hule. Existen varias formas estructurales de polibutadieno: CIS-polibutadieno (correspondiente a la adición 1-4), Trans-polibutadieno (correspondiente a la adición 1-4) y Alto-vinil polibutadieno (correspondiente a la adición 1-2). Estas formas son debidas al tipo de iniciador usado en la polimerización, -- por ejemplo: usando radicales libres como iniciadores se obtiene un -- producto de adición 1-4 el cuál es polimerizado con estireno SBR o con acrilonitrilo para producir ABR, con catalizadores "alfin", los cuáles consisten de un alquilo de sodio, un alcóxido y un alcali se obtiene -- una adición Trans, con catalizadores aniónicos a base de litio se obtiene adición 1-4 con diferentes niveles de cis y trans, con catalizadores de coordinación da un polímero predominantemente cis.

El polibutadieno puede ser mezclado facilmente con SBR y con hule natural, formando polímeros y copolímeros, de aquí su amplia utilización. -- El uso más importante del polibutadieno se encuentra en la industria -- llanterera, para proporcionarle a las llantas una mayor resistencia, una mayor tracción y flexibilidad a bajas temperaturas. Generalmente se --

combina con SBR en proporción de 25:75 (algunas veces hasta 35:25). -- También tiene algunas aplicaciones en el campo de recubrimientos protectores, tales como barnices y en la producción de resinas modificadoras de alto impacto. (10,12,13,14).

#### Hule Acrilonitrilo-Butadieno (ABR) Hule Nitrilo.

Es producido en emulsión acuosa por copolimerización, variando las proporciones de butadieno y acrilonitrilo (El contenido de acrilonitrilo en un hule comercial varía entre el 18 y el 45%). El peso molecular del polímero se controla mediante la adición de modificadores e inhibidores cuando la reacción lleva un avance del 65%. El ABR presenta propiedades tales como resistencia a disolventes, al petróleo y a productos químicos en general, posee una gran resistencia a la tensión, al calor, presenta buenas propiedades eléctricas y excelentes características para procesarlo. Al incrementar la cantidad de acrilonitrilo su resistencia al ataque del petróleo aumenta, pero a bajas temperaturas su flexibilidad decrece. Se usa en lugares donde hay contacto con petróleo e hidrocarburos, tales como: mangueras de combustible, forros en depósitos de combustible, forros de tanques, empaques; también se usa como material para pisos, suelas de zapatos, impulsores de bombas; recubrimientos de hilos, cementos y adhesivos.

El látex acrilonitrilo-butadieno tiene aplicaciones en recubrimientos e impregnación de papel, textiles, refuerzos de alfombras, etc. (11,12).

Hule Policloropreno (Neopreno).

El monómero 2 cloro, 1-3 butadieno se produce por cloración de butadieno a altas temperaturas, seguido por isomerización a 3,4 diclorobutadieno, el cual es dehidroclorado a cloropreno.

El monómero es entonces polimerizado en emulsión acuosa, usando persulfato de potasio como catalizador para producir policloropreno.

El policloropreno es el hule sintético más antiguo, tiene excelentes propiedades tales como: resistencia al esponjamiento en gasolina y otros disolventes; alta resistencia a la intemperie, a la tensión y a la oxidación. Se usa como líquido impregnante en papel y telas, como adhesivo, en la manufactura de empaques, bandas transportadoras y cables (11,12,15).

Ciclooctadieno (COD).

Se obtiene por dimerización de butadieno. Su principal uso es como precursor para la fabricación de Nylon 8, el cual es usado como materia prima para la fabricación de fibras y plásticos. También puede ser usado como materia prima para la fabricación de varios productos, los cuales se describen abajo (8,12,16).

- Acido 4-octenodiólico.

Se obtiene por hidrogenación, oxidación y un rearrreglo, puede ser usado como materia prima para poliésteres insaturados.

- Acido subérico.

Se obtiene por oxidación de CDT, puede ser usado como materia prima para plasticidas, poliésteres y poliamidas.

- Octametilendiamina.

Se obtiene por neutralización con amoníaco de ácidos dibásicos, puede ser usado como materia prima para poliamidas y di-isocianato.

- Octameten di-isocianato.

Se obtiene por fosgenación de las diaminas, puede ser usado como materia prima para poliuretanos.

- Epoxiciclooctano.

Se obtiene por epoxidación de COD, puede ser usado como materia prima para pinturas, adhesivos y plásticos.

- Hexahalo ciclooctano.

Se obtiene por halogenación de COD, puede ser usado como retardador de incendios para plásticos, tales como: polietileno, polipropileno y poliestireno.

Ciclododecatrieno (CDT).

Se obtiene por trimerización de butadieno. Su principal uso es como precursor para la fabricación de Nylon 12, el cual es usado como materia prima para la fabricación de fibras y plásticos, También puede ser usado como materia prima para la fabricación de varios productos, los cuales se describen abajo (8,9,12,16):

- Acido 4,8 Dodecadienodioico.

Se obtiene por hidrogenación, oxidación y un rearrreglo, puede ser usado como materia prima para poliesteres insaturados.

- Acido dodecanedioico.

Se obtiene por oxidación de CDT, puede ser usado como materia prima para plasticidas, poliésteres y poliamidas.



- Dodecametilendiamina.

Se obtiene por neutralización con amoníaco de ácidos dibásicos, puede ser usado como materia prima para poliamidas y di-isocianato.

- Dodecametilen di-isocianato.

Se obtiene por fosgenación de las diaminas, puede ser usado como materia prima para poliuretanos.

- Epoxi ciclododecadieno.

Se obtiene por epoxidación de CDT, puede ser usado como materia prima para pinturas, adhesivos y plásticos.

- Hexahalo, ciclododecano.

Se obtiene por halogenación de CDT, puede ser usado como retardador de incendios para plásticos, tales como: polietileno, polipropileno y poliestireno.

Hexametilendiamina.

Se obtiene por cloración, de butadieno a elevadas temperaturas y luego cianación, o vía hidrocianación directa de butadieno. Es usado como materia prima para la manufactura de fibras de nylon y resinas (12,16).

Acido Adípico.

Se obtiene por carbonilación catalítica en fase líquida del butadieno. Es usado para la manufactura de Nylon 66 (12,16).

Butanediol.

Es producido a partir de butadieno, por un proceso de tres etapas que consisten en: acetoxilación, hidrogenación e hidrólisis. Tiene dos usos principales, como materia prima en la fabricación de tetrahidrofurano y

en la fabricación de compuestos de acetileno. También es usado en la -  
manufactura de poliuretano, hule sintético, poliéster termoplástico y  
en la industria de plasticidas (12).

CAPITULO II

PROCESOS PARA LA OBTENCION DE BUTADIENO

2.0 Los procesos para la obtención de butadieno pueden dividirse en cuatro grandes grupos:

A partir de etanol.  
De deshidrogenación.  
De oxideshidrogenación.  
De extracción.

Los procesos a partir de etanol difieren entre sí por el tipo de reacciones involucradas.

Los procesos de deshidrogenación se clasifican a su vez en dos tipos, de acuerdo a la materia prima usada; procesos de deshidrogenación de butano y procesos de deshidrogenación de butenos. Existen dos procesos que utilizan como materia prima butano y cuatro procesos que utilizan como materia prima butenos.

Los procesos de oxideshidrogenación pueden dividirse en dos grupos: los que utilizan hidrocarburos, oxígeno y un catalizador y aquellos que operan además con halógenos.

Del primer grupo existen tres procesos utilizando como materia prima butenos, mientras que del segundo grupo solamente existe un proceso que utiliza como materia prima butano.

Los procesos de extracción pueden clasificarse de acuerdo al tipo de separación en: procesos de separación química y procesos de separación física. Existiendo un proceso basado en la separación química y cinco basados en la separación física. Estos procesos difieren principalmente en el tipo de disolvente usado para la destilación extractiva.

En la figura 2.1 se presenta un cuadro mostrando la clasificación general de los procesos para la obtención de butadieno.

A continuación se describe cada uno de los procesos mencionados anteriormente.

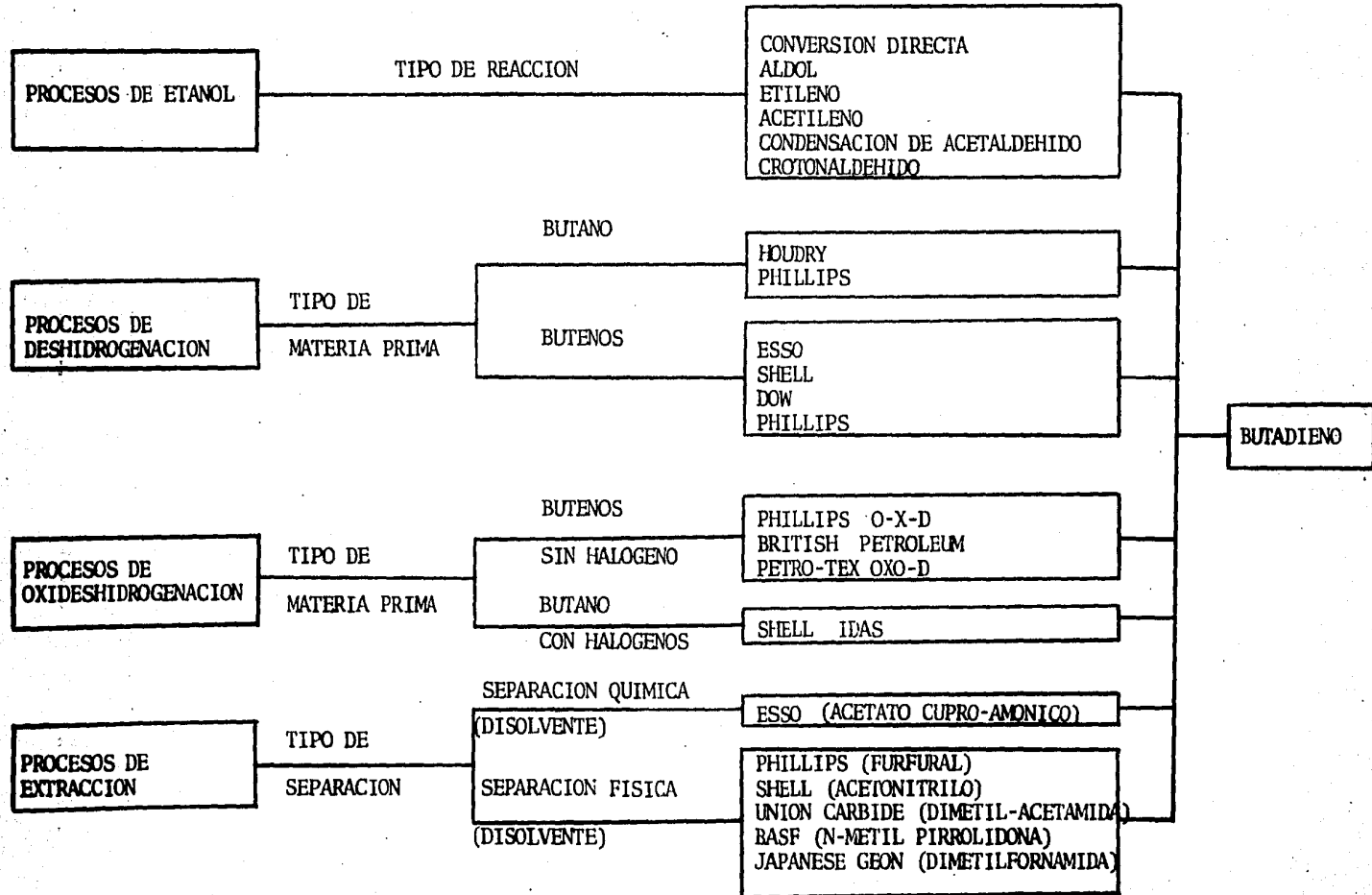
### 2.1 Procesos a partir de Etanol.

Los procesos para obtener butadieno a partir de etanol, fueron desarrollados primeramente en Rusia debido a sus grandes recursos en granos fermentables y en Polonia, antes de la ocupación militar donde el alcohol era obtenido de las papas.

Existe un gran número de caminos a partir de los cuales se puede producir butadieno a partir de etanol, esto es debido al tipo y secuencia de la reacción usada. Las interrelaciones que hay entre los diversos métodos que pueden usarse para producir butadieno a partir de butadieno, así como los caminos usados; se muestran diagramáticamente en la figura (2.2).

FIGURA 2.1

CLASIFICACION GENERAL DE LOS PROCESOS PARA LA OBTENCION DE BUTADIENO.



Los métodos para obtener butadieno a partir de alcohol etílico se pueden dividir en seis grupos:

- 1) Proceso de conversión directa.
- 2) Proceso aldol.
- 3) Métodos de etileno.
- 4) Métodos de acetileno.
- 5) Condensación de acetaldehído y conversión a butadieno.
- 6) Método de crotonaldehído.

A continuación se da una breve descripción de cada uno de ellos (17,18)

### 2.1.1

#### Proceso de Conversión Directa.

El proceso directo para la conversión de alcohol etílico a butadieno, consiste en la deshidratación y deshidrogenación simultánea de alcohol etílico, el cual fué desarrollado por Lebedev en Rusia. Este proceso es el resultado de la simplificación de el método Ostromysslenski para la condensación de acetaldehído con etanol y del desarrollo de un proceso pirolítico establecido por Ipatieff en 1903.

La síntesis y la purificación son llevadas de acuerdo al digrama dado en la figura (2.3) el cual esta basado en una cámara de catalización o tubo de conversión de aproximadamente 1 pie de ancho y 12 pies de longitud. La cámara de catalización está construída de acero y recubierta interiormente con un esmalte a base de vidrio. Dentro de ésta, hay una cámara de calentamiento, el calor es suministrado por un horno que utiliza los subproductos gaseosos del proceso. Algunas veces se prefieren tubos de conversión de pequeño diámetro, debido a que el calentamiento del catalizador es más fácil en un tubo largo y angosto. Previamente a la conversión, los vapores de alcohol etílico y agua, así como el aire que se usa para diluir el alcohol, se calientan a 450°C, de tal manera que al entrar la mezcla al convertidor tenga la misma temperatura que el catalizador.

Los vapores de alcohol se inyectan a través de una boquilla en la parte superior del tubo de conversión, el cual se encuentra generalmente en forma vertical y calentado a una temperatura de 400 a 425°C. Los vapores al atravesar los tubos son convertidos a butadieno y otros productos, con un catalizador a base de alúmina y óxido de zinc. Los productos gaseosos se sacan del tubo de conversión y se pasan a un enfriador. que se encuentra a 0°C, el cual condensa el alcohol que no reaccionó y los otros productos condensables a esa temperatura. Esta condensación crea el vacío suficiente, para arrastrar los vapores a través del convertidor a una presión ligeramente menor que la atmosférica 680-710 mmHg.

El enfriador condensa y separa los productos gaseosos de los líquidos. La tabla (2.1) muestra las composiciones de las fracciones gaseosas y líquidas. La fracción líquida consiste principalmente de alcohol etílico no convertido, con pequeñas cantidades de alcoholes superiores y agua; mientras que la fracción gaseosa consiste principalmente de butadieno e hidrocarburos no saturados.

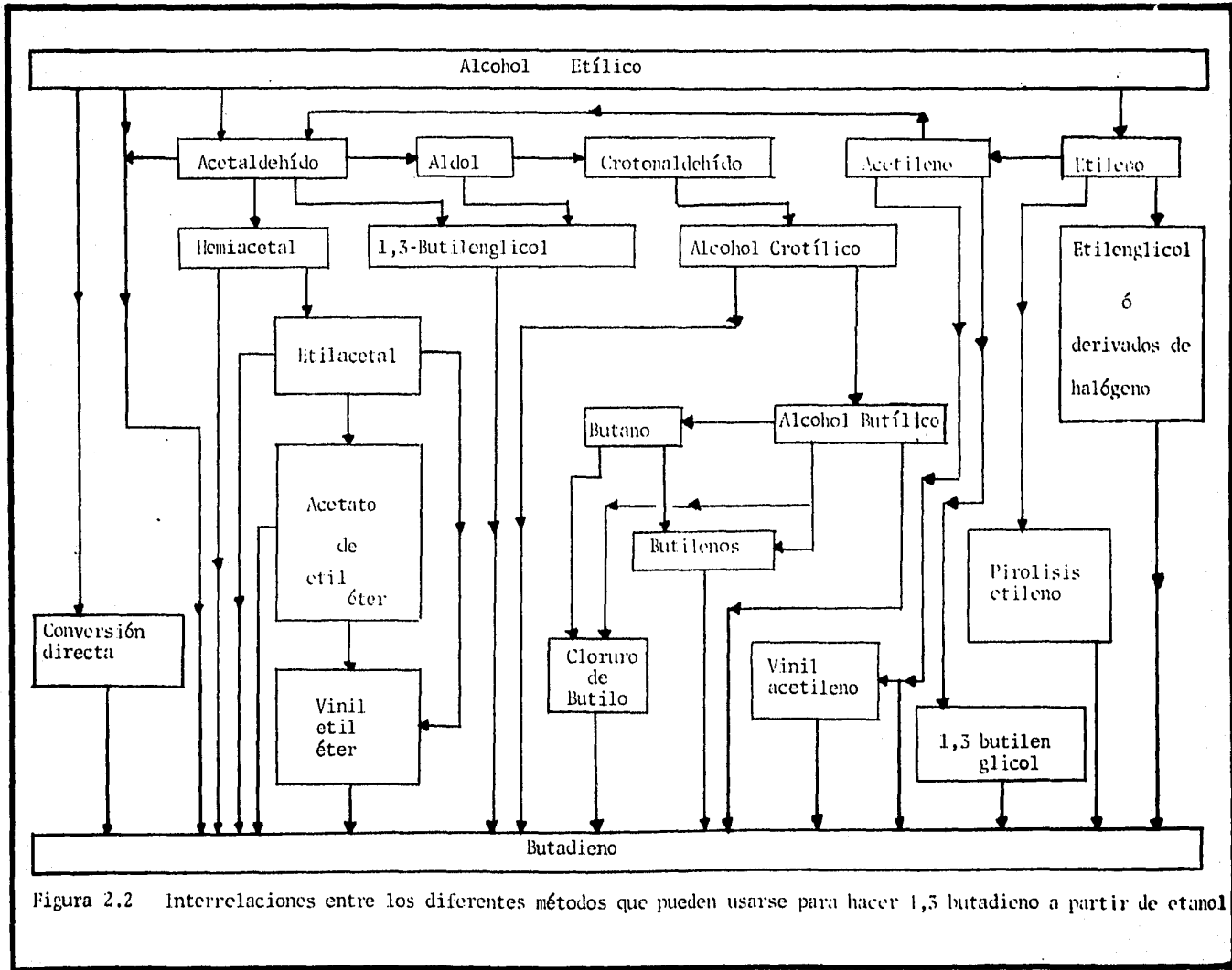


Figura 2.2 Interrelaciones entre los diferentes métodos que pueden usarse para hacer 1,3 butadieno a partir de etanol

Una unidad de fraccionamiento separa los componentes de la fracción líquida proveniente del enfriador. El alcohol etílico se recicla al calentador para su utilización. La fracción gaseosa proveniente del enfriador se purifica para quitarle butilenos y otros hidrocarburos.

La mezcla de butadieno se bombea por la base a una torre de absorción, donde asciende por ésta y entra en contacto con una corriente descendiente que contiene un disolvente para butadieno. La torre está empacada con coque y absorbe de un 90 a 92% del butadieno, una gran parte de los butilenos y pequeñas cantidades de otros compuestos gaseosos. Los resultados de esta operación se encuentran en la tabla (2.2), donde se muestra los porcentajes de los componentes antes y después de la absorción.

Los gases no absorbidos en la torre absorbidora, consisten principalmente de etileno y éteres, son altamente combustibles y se utilizan como fuente de energía en el horno del convertidor. En estos gases se encuentran pequeñas cantidades de butilenos, los cuales pudieran ser deshidrogenados para producir butadieno, pero no son recuperadas, debido a la difícil separación de éstos de los otros gases.

El disolvente se pasa de la torre absorbidora a un separador, donde se destila el butadieno y se separa del disolvente, el cual es reciclado y usado continuamente en la absorción. El destilado de butadieno contiene impurezas activas, que son separadas por destilación fraccionada a una presión de 3-4 atmósferas y posteriormente pasadas a través de una solución de sosa al 50%, esta operación sirve para retirar las trazas de acetaldéhid. La mezcla gaseosa es secada posteriormente. En la tabla (2.3) se da la composición que tiene el producto en este punto.

La etapa final de purificación es la separación de butadieno, de butilenos y éteres. El gas se trata con bromo para producir compuestos con puntos de ebullición distintos, lo que permite una separación más eficiente en la columna. Luego el tetrabromobutano (compuesto producido al bromar el butadieno), se reduce con zinc metálico, dando prácticamente butadieno puro.

El butadieno se almacena en forma líquida bajo presión, debido a que su temperatura de licuefacción es relativamente alta.

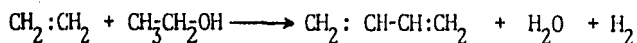
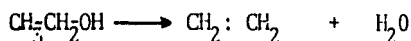
Pueden ser usados como disolventes: aguarrás o una mezcla de cloruros de cobre y calcio, glicol y acetonitrilo, dando buenos resultados; aproximadamente 4.75 pies cúbicos de butadieno son absorbidos por cada galón de disolventes. Por repetidas extracciones de la mezcla con este disolvente, las impurezas pueden reducirse a menos de 10%.

Como la reacción ocurre en la cámara de catalización, no existen muchos datos sobre el mecanismo de la reacción. Sin embargo, es posible mencionar dos posibilidades.

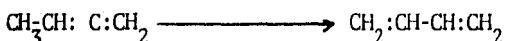
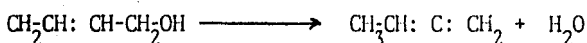
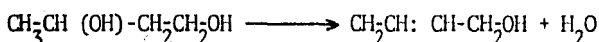
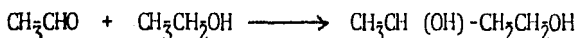
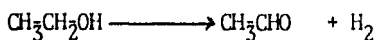
Una teoría explica que la conversión ocurre a través de la formación de una molécula activa de etileno, la que se condensa bajo el efecto de -



la sustancia deshidrogenante, para formar el butadieno. La conversión se representa con las siguientes reacciones:



La otra teoría dice que el alcohol se convierte en acetaldehído, el cual se condensa con una cantidad equimolecular de alcohol etílico, y que el producto de condensación pierde agua a través de una serie de cambios hasta formar el butadieno.



Los problemas encontrados en la producción de butadieno a partir de etanol por el método de conversión directa consisten principalmente en: --

- 1) Reducción de los subproductos e incremento del rendimiento de butadieno.
- 2) Incrementar y mantener la actividad del catalizador.
- 3) Cuidar el consumo de combustible para llevar la conversión con un mínimo.

Controlando la temperatura de la mezcla catalítica entre 400 y 425°C, se obtiene rendimientos hasta del 40%. Mayores temperaturas causan la formación de hidrocarburos líquidos, dando como resultado la inactivación del catalizador; por el contrario bajas temperaturas traen la formación de hidrocarburos gaseosos distintos al butadieno.

Para incrementar la eficiencia de la cámara de catalización y para prevenir fluctuaciones en la temperatura de la masa catalítica, los vapores de alcohol deben sobrecalentarse a 450°C previamente a su inyección a la cámara de catalización. Se usa alcohol diluido de 65-95% en vez de alcohol absoluto, aunque también el agua puede ser suministrada en forma de vapor. La mezcla alcohol-agua actúa como un medio para mejorar la transferencia de calor, mejor que con alcohol solo y puede dar una distribución más uniforme de calor por todo el catalizador. El vapor absorbe los cambios repentinos de temperatura y reduce la formación de hidrocarburos resinosos que provocan la inactivación del catalizador a altas temperaturas. La presencia de vapor también regula la velocidad de la reacción.

También se puede usar aire enriquecido con dióxido de carbono junto con el vapor, como gas diluyente, para poder controlar la velocidad de reacción; de tal manera que la conversión no ocurra instantáneamente y - cause resinación y carbonización en la superficie del catalizador.

Generalmente los catalizadores son una mezcla de: tres partes de -- agentes deshidrogenantes, operando a 425°C. El catalizador usual es una mezcla de óxido de aluminio para deshidratar y óxido de zinc para deshidrogenar. También como deshidrogenantes pueden usarse: óxidos de uranio, hidrosilicatos o sulfato de aluminio y como deshidrogenantes óxidos o - sales de magnesio o zinc.

El catalizador se prepara en forma de tornillos "sinfin" y con un - diámetro de 1-3 mm. Gránulos más finos causan taponamiento e incrementan la velocidad de reacción, mientras que gránulos grandes tienden a disminuir el rendimiento, debido a que el área del catalizador disminuye.

La inactivación del catalizador se debe a resinación en la superficie causada por las altas temperatura, el catalizador es continuamente - reactivado por oxidación en la superficie del mismo, debido a la introducción de oxígeno en forma de aire, el cual se introduce como gas diluyente con la mezcla alcohol-agua.

Cuando se usa óxido de aluminio como catalizador, se producen grandes cantidades de 1-2 butadieno (metil-aleno) y para convertirlo a 1-3 butadieno se requiere una cantidad adicional de calor en presencia del catalizador.

La velocidad de reacción se controla por: la temperatura, el tipo de catalizador, los gases de dilución y por la velocidad de inyección de los vapores de alcohol.

En la cámara de conversión se usan tubos esmaltados, debido a su resistencia a la corrosión y porque no tienen efectos perjudiciales sobre el catalizador o la reacción. En tubos de vidrio el butadieno se empieza a - formar a 360°C, en tubos de níquel requieren de 440°C y en los de aluminio se necesitan 500°C.

Los productos de la reacción mantienen la presión del sistema ligeramente menor que la atmosférica, pero esta presión de 50-80 mm. Hg no es -- suficiente para alcanzar la velocidad requerida de flujo del gas en el convertidor para la eliminación de los productos. Para ésto se usan bombas de vacío y poder reducir la presión a 0.25 atmósferas. Esa presión da un flujo de gas suficiente en el convertidor para lograr mantener un equilibrio, tener una conversión eficiente y en la misma operación, los productos gaseosos son separados de los productos líquidos.

Tabla 2.1

Productos de la deshidratación y deshidrogenación catalítica de alcohol etílico, para la obtención de butadieno.

	PRODUCTOS	RENDIMIENTO EN %
GASES	Hidrógeno	1.3-1.6
	Monóxido de carbono	0.2-0.5
	Metano y Homólogos	0.4-0.6
	Etilenos	5 -8
	Butilenos	3 -4
	Butadieno	20 -25
	2-Penteno	0.5-0.7
	Hexeno	0.4-0.5
	2,4-Hexadieno	0.6-0.8
	LIQUIDOS	Piperileno
Tolueno		0.1-0.2
p-Xileno		0.5-0.7
Dímero bivinilo		0.05 Aprox.
Eter etílico		2.0-5
Eter butil-etílico		0.5-1
Alcohol n-butílico		2 - 4
Alcohol Crotilico		0.5 - 1
Alcohol n-hexílico		0.5-0.8
Alcohol n-amílico		0.1 Aprox.
Alcohol no saturado n-hexílico		0.05-0.1
Alcohol n-oxtilico		0.3 Aprox.
Acetaldehído		2.5-5
Aldehido butírico		0.1-0.2
Crotonaldehido		0.05
Acetona	0.3-0.5	
Metil-etil-cetona	0.1-0.2	

Tabla 2.2

Composición del gas de conversión antes y después de la absorción en la conversión directa de alcohol etílico a butadieno.

GAS	ANTES	DESPUES
Hidrógeno %	40 Aprox.	53-65
Oxígeno %	3-4	5 Aprox.
Monóxido de Carbono %	0.5-1	1-1.5
Dióxido de Carbono %	1-2.5	1.5-3
Hidrocarburos Saturados %	45-55	25-35
Tetrabromuro de 1-3 butadieno en g/g de gas	0.5 Aprox.	0.05-0.048

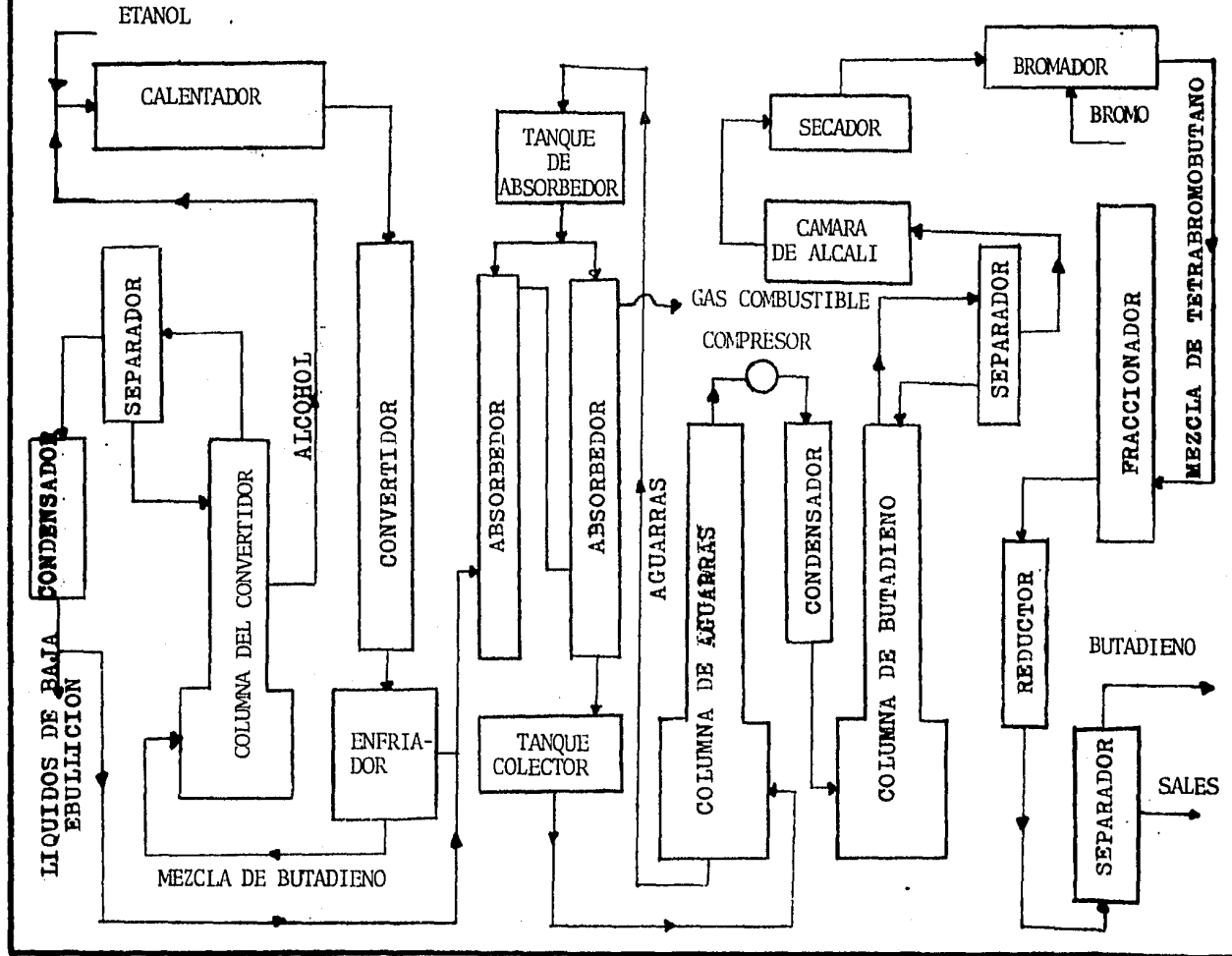
Tabla 2.3

Composición del producto de conversión directa después de la purificación inicial.

COMPONENTES	%
Butadieno	77-80
Butileno	20-15
Eteres de mas de 5 carbonos	3 Aprox.
Acetaldehido	menos de 1

FIGURA 2.3

PROCESO DE CONVERSION DIRECTA



2.1.2

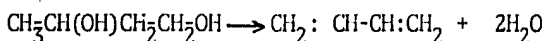
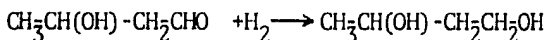
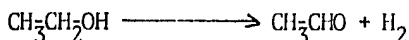
Proceso Aldol.

El proceso Aldol fué usado ampliamente en Alemania y propuesto en Estados Unidos. Este proceso involucra la conversión de acetileno o alcohol etílico a acetaldehído, la elección entre acetileno y alcohol etílico depende principalmente de la disponibilidad de esos materiales.

Cuando se usa etanol, el proceso Aldol envuelve las siguientes etapas:

- 1) Deshidrogenación u oxidación de etanol a acetaldehído.
- 2) Condensación de acetileno a aldol.
- 3) Hidrogenación de aldol a 1-3 butilenglicol.
- 4) Deshidratación de 1-3 butilenglicol a butadieno.

Las reacciones en las que se basa el proceso, están representadas por las siguientes ecuaciones:



La síntesis y la purificación de butadieno, se llevan a cabo de acuerdo con el diagrama dado en la figura (2.4)

La deshidrogenación de etanol a acetaldehído ocurre a 250-350°C, pero la velocidad de reacción es baja para aplicaciones comerciales. Para acelerar la reacción se usan catalizadores a base de cobre y plata o algunos de sus compuestos. La forma de equipo y las condiciones de operación varían entre los diversos productores que usan este proceso. El método consiste en pasar una mezcla de alcohol, vapor de agua y aire, previamente calentada, sobre el catalizador. La temperatura para la zona de reacción del convertidor varía entre 250 y 650°C.

La mezcla saliente del convertidor es enfriada a 15°C. Este enfriador separa los gases inertes y el oxígeno no utilizado, de la fracción condensable; la cual consiste de acetaldehído y etanol no convertido. La porción gaseosa se recicla como diluyente y la porción líquida se trata para la condensación de acetaldehído a aldol, mezclando el acetaldehído con una solución de sosa cáustica. La condensación ocurre con rendimientos casi cuantitativos, a una temperatura de 0-20°C. De la cámara de condensación la mezcla es alimentada a una columna de fraccionamiento para quitarle el acetaldehído no utilizado. Esta mezcla de aldol con agua y algo de etanol que aparece desde la conversión a acetaldehído, se acidula a un pH de 4.8 con ácido acético.

La solución acidulada de aldol crudo y etanol es bombeada a la parte superior de un cilindro vertical que se encuentra a alta presión, el cual está revestido interiormente por un material resistente al ácido y empacado con un catalizador que consiste de cobre depositado en tierra de Fuller. El catalizador debe estar libre de álcalis. La temperatura de la cámara se regula de tal manera que en la parte superior no rebase los 80°C y que no baje de 60°C, mientras que la parte inferior es calentada a 120°C.

Debido a que la solución entra por arriba y pasa sobre el catalizador, se inyecta hidrógeno en la parte superior a una presión de 90 atmósferas, para forzar a que el producto salga por la parte inferior. La velocidad de catálisis se regula, principalmente controlando la descarga del producto por la base, aunque también puede hacerse variando la alimentación de hidrógeno. Una vez que el aldol ha sido hidrogenado, el producto es esencialmente una solución acuosa de 1-3 butilenglicol y alcohol etílico con sales de sodio y ácido acético.

Las etapas subsecuentes sirven para separar el alcohol y el agua de la mezcla, la solución resultante de butilenglicol es precalentada y pasada directamente a un deshidratador, el cual consiste esencialmente de una columna de destilación. El agente deshidratante puede ser suministrado directamente a la columna junto con el butilenglicol. Como agentes deshidratantes se pueden usar ácidos sulfónicos junto con ácido sulfúrico. La mezcla de butilenglicol y catalizador se calienta suavemente antes de entrar a la columna deshidratadora para prevenir espumamiento y resinación del glicol y del catalizador.

La deshidratación puede ser llevada como una operación continua hasta que la acumulación de subproductos sea voluminosa. Ocurrido esto, se interrumpe el suministro de butilenglicol y la temperatura de la columna aumenta gradualmente debido a la formación de butadieno, el residuo es entonces sacado de la columna. El butadieno y los líquidos vaporizados son sacados por la parte superior de la columna y llevados a un condensador que opera con agua a 18°C, donde se separan los productos intermedios y el agua.

La fracción líquida consistente de productos intermedios de deshidratación y agua, es llevada a un separador donde se separa en dos capas; la superior que contiene casi todos los productos intermedios, se alimenta, -- directamente a la columna por la parte inferior. Estos productos intermedios sirven para mantener la temperatura en la torre e incrementar el rendimiento de butadieno. La capa inferior de la fracción líquida contiene pequeñas cantidades de compuestos intermedios, los cuales son separados por destilación fraccionada y reciclados a la columna deshidratadora.

Un método alternativo para deshidratar el butilenglicol, es pasarlo en forma de vapor sobre un catalizador, de fósforo rojo con fosfato de sodio.

La deshidrogenación y la oxidación del alcohol se llevan a cabo en la cámara que contiene el catalizador y consiste usualmente de un tubo de cobre o hierro, o un arreglo de esos tubos para poder proveerlos de calentamiento externo. La deshidrogenación de etanol a acetaldehído es una reacción endotérmica y si se lleva en ausencia de oxígeno, se debe suministrar calor.

Si se introduce aire u oxígeno con el alcohol, la oxidación puede tener lugar y el hidrógeno que apareciera en la deshidrogenación se convertiría en agua. Usando el método de deshidrogenación-oxidación, la reacción se vuelve exotérmica y sólo es necesario suministrar calor al principio. El retiro de hidrógeno como agua, cambia el equilibrio en la dirección que favorece una mayor conversión de alcohol a acetaldehído.

Para controlar la temperatura en la cámara de catálisis, se introducen diluyentes para los vapores de alcohol, tales como: aire, vapor de agua, dióxido de carbono o nitrógeno. El nitrógeno residual del aire se recicla para ese propósito. Manteniendo el alcohol y el acetaldehído producido en condiciones diluídas, se puede prevenir más fácilmente un sobrecalentamiento. Esto es importante, ya que, a temperaturas altas la oxidación continúa más allá del acetaldehído y provoca la formación de ácido acético, dióxido de carbono y sólidos que se depositan sobre el catalizador y lo desactivan. Se recomienda una velocidad de mezclado alta, para tener un mejor contacto con el catalizador y mantenerlo libre de depósitos.

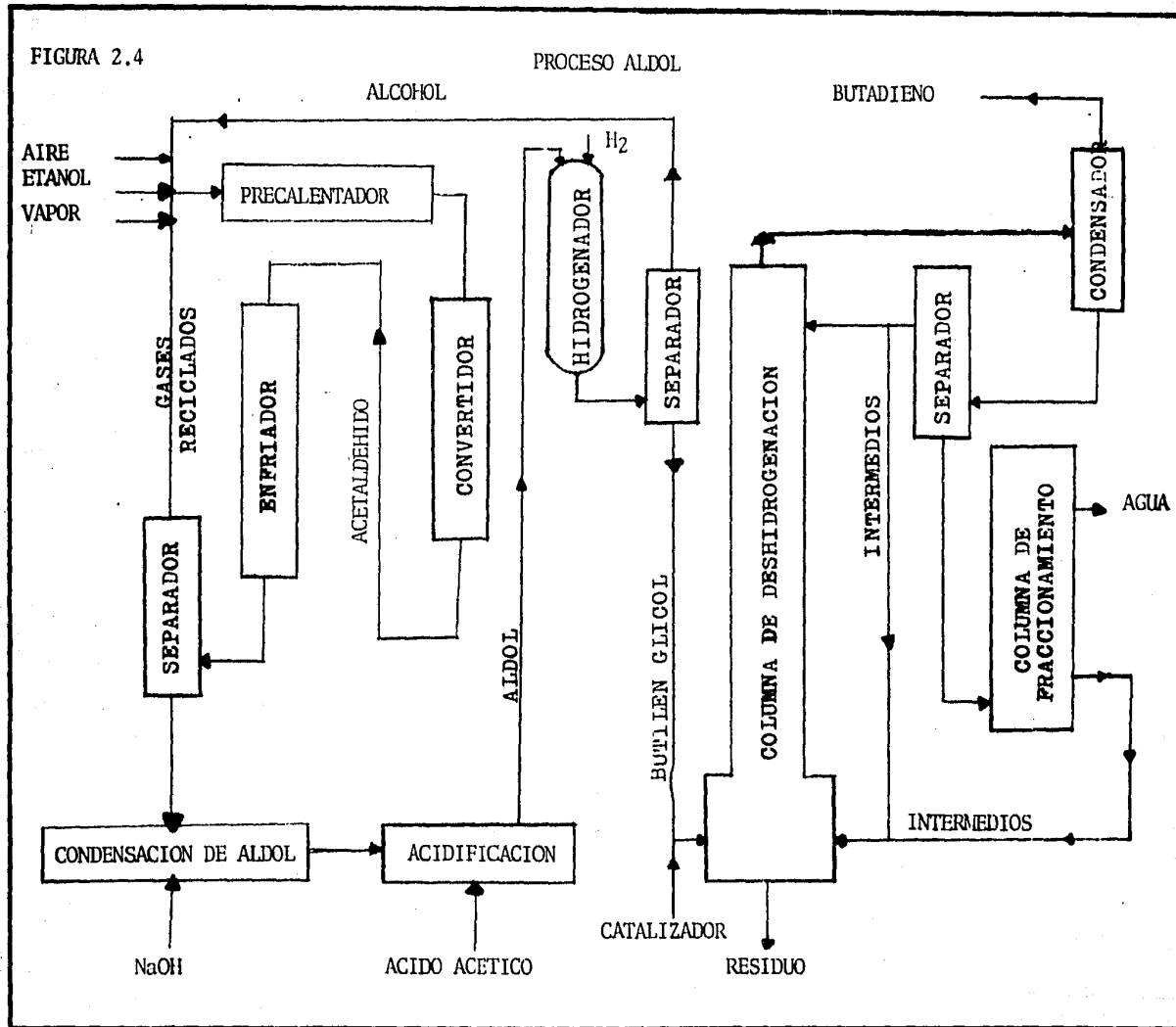
Para prevenir la oxidación de acetaldehído a ácido acético en la etapa de condensación a aldol, es necesario quitar el oxígeno presente en la mezcla alcohol-acetaldehído. Si, el ácido está presente, neutraliza el álcali y dificulta el control de la alcalinidad. La condensación de acetaldehído se controla por la adición de agua, para mantener una velocidad de reacción alta, pero menor que el nivel explosivo, La temperatura del medio se mantiene a menos de 20°C.

La reducción de aldol a butilenglicol se lleva a cabo en medio ácido, debido a que si existen trazas de álcali, inmediatamente destruyen o desactivan el catalizador de cobre. La presencia de agua en la solución incrementa el tiempo para la reducción. No obstante, una pequeña cantidad de agua siempre está presente y proviene de la oxidación del alcohol y del agua presente en el alcohol original.

La reducción de aldol a butilenglicol empieza a los 60°C y no debe sobrepasar los 80°C, debido a la formación de alcoholes monohídricos. A temperaturas menores de 80°C, casi todo el aldol es hidrogenado y transformado en butilenglicol, a excepción de pequeñas cantidades que requieren temperaturas de 120°C para su conversión. Esto se debe al incremento en concentración de butilenglicol sobre el aldol y el establecimiento de un equilibrio. Al bajar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la formación de aldol. El calentamiento a 120°C, es llevado a cabo en la parte inferior de la cámara, justo antes de ser descargado para su conversión final.



FIGURA 2.4



2.1.3

Métodos de Etileno.

El etileno puede ser producido por deshidratación de alcohol etílico con ayuda de ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o por métodos catalíticos. El etileno reacciona por diferentes caminos para producir butadieno. --- (ver figura 2.2) Los derivados producidos a partir del etileno, tales como: glicol, monohalogenuros y dihalogenuros de etileno, condensan en condiciones apropiadas con alcohol etílico para producir butadieno. Para este tipo de reacción se utiliza una mezcla de cloruro de bario y óxido de aluminio a una temperatura de 400°C para catalizar la reacción y quitar el agua y/o los haluros de hidrógeno.

El etileno también puede ser pirolizado directamente a butadieno. Esto se lleva a cabo pasando una mezcla de etileno diluido con dióxido de carbono sobre un catalizador que consiste de una mezcla de óxido férrico y cloruro férrico a una temperatura de 400°C.

2.1.4

Métodos de Acetileno.

El acetileno es un producto importante para la síntesis de butadieno y ha sido usado en Alemania, en la manufactura de hule sintético. El origen del acetileno es principalmente a partir de carbón, en vez de alcohol etílico.

La conversión de etanol a acetaldehído se lleva a cabo por el camino del etileno por: métodos pirolíticos o eléctricos, por deshidrogenación o deshalogenación de derivados del etileno.

Mezclas de acetileno y etileno producen cantidades significativas de butadieno, por calentamiento en presencia de un catalizador. La mezcla más adecuada consiste en 70-75% de etileno con 30-25% de acetileno respectivamente. Los catalizadores más comunes son: óxido de aluminio en carbón activado, carbón activado, óxido de níquel, cloruro de estaño, óxido de níquel en asbesto o níquel en óxido de aluminio. La pirólisis se lleva a cabo entre 200 y 600°C.

Cuando se piroliza o polimeriza el acetileno, bajo la influencia de un catalizador de plata a una temperatura de 300 a 800°C, se convierte en vinil-acetileno, un compuesto intermedio en la producción de butadieno y otros hidrocarburos. La conversión directa de acetileno a butadieno es producida bajo la acción de cloruro de zinc en piedra pomez a 420-430 °C.

Se obtienen altos rendimientos de butadieno al deshidrogenar vinil acetileno. Esta reducción puede ser en fase gaseosa o líquida. En fase gaseosa, se usan catalizadores, tales como: paladio o paladio-hierro-kieselguhr a 80°C, para producir butadieno y pequeñas cantidades de butilenos. La conversión en fase líquida se lleva a cabo usando catalizadores como: paladio o paladio-kieselguhr en una solución de acetato de etilo o acetona, obteniéndose rendimientos del 60% de butadieno. Usando zinc en una solución básica, como agente reductor, se obtienen rendimientos del 95% siendo el resto de vinil-acetileno no convertido. En este caso la temperatura debe ser mantenida entre 5 y 20°C.

También se puede obtener butadieno por deshidrogenación de 1-4 -butilenglicol, el cual se produce de la siguiente manera: acetileno y formaldehído son inducidos a reaccionar en fase líquida en presencia de compuestos del acetileno con metales pesados del primero y segundo grupo de la tabla periódica, preferentemente compuestos de acetileno y cobre. El acetileno se pasa por una solución de formaldehído en agua o con un disolvente orgánico, junto con gases inertes. La solución resultante de 1-4 dihidroxi-2butino se hidrogena a 1-4 butilenglicol bajo una presión de 300 atmósferas en presencia de un catalizador de cobalto o níquel. La deshidrogenación del glicol a butadieno se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido, como los fosfatos ácidos de metales, a temperaturas de 250-350°C

2.1.5

Condensación de Acetaldehído.

El acetaldehído puede ser producido por oxidación catalítica o deshidrogenación del etanol y por diferentes caminos y reacciones se puede obtener butadieno.

Uno de esos métodos sigue la reacción general para la condensación de un aldehído alifático, como acetaldehído, con un alcohol alifático, como alcohol etílico, en presencia de una sustancia que a 300-400°C remueva el agua, de tal manera que la deshidratación resulte en la formación de la diolefina.

Otro proceso usado consiste en condensar alcohol etílico por el método de Fischer y Giebe, con acetaldehído para formar acetales, los cuales incluyen hemiacetales y etilacetales. Estos se producen en presencia de ácidos minerales diluidos o en soluciones de sales metálicas a temperaturas entre 0 y 8°C. El etilacetal puede ser preparado por condensación de etanol con acetileno, pasando la mezcla en fase vapor sobre catalizadores, como sales u óxidos de: cadmio, zinc, mercurio o plata.

El acetaldehído puede ser reducido directamente a 1-3 butilenglicol, por electrólisis en un electrolito ácido o en una solución de sulfato ácido de sodio o de ácido fosfórico, a temperaturas de 40°C, con una corriente de 2 a 3 amperios por decímetro cuadrado, con un cátodo de plomo enfrente de un ánodo de platino, carbón o grafito.

El 1-3 butilenglicol es deshidratado para formar el butadieno, dando altos rendimientos.

### 2.1.6 Métodos de Crotonaldehido.

El crotonaldehido es obtenido con rendimientos casi cuantitativos por deshidratación catalítica de aldol crudo en medio ácido a 85°C. El crotonaldehido puede usarse para producir butadieno, convirtiendolo en un derivado de alquilo y sometiendo el derivado a la acción de cloruro de bario y óxido de aluminio. Otro método es la deshidrogenación catalítica de crotonaldehido para formar alcohol crotonílico y alcohol butílico. De esos dos productos, el alcohol butílico da mayores rendimientos, mientras que la deshidratación de alcohol crotonílico da una mayor pureza pero un menor rendimiento.

La deshidratación y deshidrogenación simultánea de alcohol butílico, para producir butadieno se lleva a cabo a 625°C, usando una mezcla de un catalizador deshidratante como óxido de aluminio y de un catalizador deshidrogenante como óxido de cromo. Se obtienen mayores rendimientos, si se lleva el proceso en etapas, primero la deshidratación de la olefina y en otra etapa la deshidrogenación.

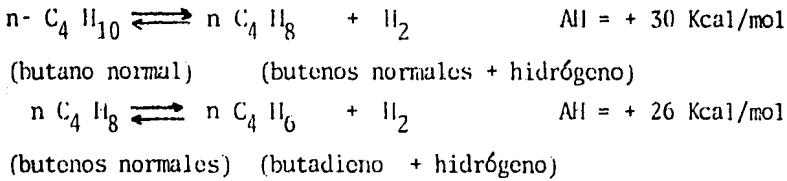
Los butilenos pueden ser convertidos por deshidrogenación a butadieno. Una completa conversión de alcohol butílico a butilenos se logra por la acción de agentes deshidratantes fuertes, como el ácido sulfúrico concentrado o una mezcla de ácido fosfórico y óxido de aluminio.

Existe otro método para convertir alcohol butílico a butadieno, que consiste en tratar el alcohol con un halógeno, para producir un haluro de butilo, el cual a una temperatura de 400-800 °C, con o sin catalizador, produce butadieno.

## 2.2 Deshidrogenación de Butano.

La producción de butadieno a partir de n-butano es una operación en dos etapas, envolviendo primero la producción de n-butenos a partir de butano y después la conversión de los n-butenos a butadieno. Ambas etapas son llevadas a cabo en presencia de un catalizador.

Las reacciones de deshidrogenación de n-butano y n-butenos para producir butadieno son endotérmicas y están ligadas a un gran consumo de energía.



Los catalizadores usados deben ser bastante activos y selectivos para permitir una operación en tiempos de contacto relativamente cortos y a bajas temperaturas, para minimizar las reacciones de degradación y de formación de coque. El n-butano al igual que los n-butenos producen depósitos de coque durante la deshidrogenación. Estos son separados por oxidación con un gas que contenga oxígeno. Además, el catalizador debe ser estable térmicamente a la temperatura usada en este período de regeneración. Los catalizadores tienen composiciones básicamente de alúmina y cromo. La velocidad de deshidrogenación del n-butano sobre catalizadores de este tipo parece estar controlada por una reacción de superficie envolviendo centros activos duales. El n-butano necesita para alcanzar la misma velocidad de reacción, una temperatura 130°C más alta que para los n-butenos. Para conseguir transformaciones económicas se tienen que emplear temperaturas relativamente altas de 600-700°C. Una reducción en la presión favorece la formación de butadieno.

Algunos datos típicos de conversión en el equilibrio están mostrados en

Tabla 2.4

Deshidrogenación de n-butano a 1-buteno

% Conversión en el equilibrio

Temperatura °C	(1 atm)	(0.1 atm)
500	17	50
600	50	84
670	70	95

Tabla 2.5

Conversión termodinámica de n-Butano

Conversión, % en mol

Productos	(1 atm) °C			(0.17 atm) °C		
	600	700	750	600	700	750
1,3 butadieno	6	27.5	45	27.5	69	82
1-buteno	22.5	26	22.5	23	13	7.5
cis-2 buteno	16	16	13	16.5	7.5	4
trans-2 buteno	24	23	18	25	11	6

las tablas 2.4 y 2.5 (1,2)

Existen dos procesos comerciales para la deshidrogenación catalítica de n-butano para producir butadieno:

Proceso Houdry

Proceso Phillips

El proceso Houdry se lleva a cabo en una sola etapa mientras que el proceso Phillips lo realiza en dos.

A continuación se da una descripción de cada uno de los procesos mencionados anteriormente:

#### 2.2.1 Proceso de la Houdry Process Corporation.

Este proceso está licenciado por Houdry Process Corporation y es un proceso cíclico, adiabático y de lecho fijo, que convierte catalíticamente el n-butano a butadieno y butilenos.

A continuación se da una descripción del proceso, el cual es llevado a cabo de acuerdo con el diagrama dado en la figura 2.5 (19,20,21,22)

La alimentación consiste principalmente de butano normal y una mezcla de butano-buteno reciclado de la etapa final de purificación de butadieno; la cual es mezclada y bombeada de un tanque acumulador de carga a un intercambiador de calor, con un aceite de apagado y caliente. Esta alimentación evaporada, pasa a través de los calentadores con fuego directo, donde es sobrecalentada a la temperatura requerida de reacción, antes de entrar al reactor, la cual es aproximadamente de 1150°F.

Los vapores calientes de la alimentación fluyen a través de los reactores de lecho fijo a 3.5 psia y entran en contacto con el catalizador para ser deshidrogenados. Estos reactores de acero de forma horizontal están reves



tidos con azulejo, tienen una sección transversal relativamente grande y contienen cerca de un metro de profundidad de lecho catalítico activo, para minimizar la caída de presión durante la etapa de procesamiento de hidrocarburos. La baja presión absoluta a la que operan los reactores, necesita una caída de presión mínima para obtener una eficiencia máxima en los compresores. La deshidrogenación se lleva a cabo pasando los vapores precalentados de hidrocarburos bajo condiciones controladas de: espacio-velocidad, temperatura y presión sobre el catalizador de óxido crómico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )-Alúmina.

El efluente caliente del reactor contiene: butadieno, butilenos, butano que no reaccionó, hidrógeno, hidrocarburos ligeros, pequeñas cantidades de gas inerte de las válvulas y vapor proveniente de la purga del reactor. En la tabla 2.6 se muestran los rendimientos obtenidos por este proceso para diferentes alimentaciones. Este efluente es apagado inmediatamente en una serie de intercambiadores con agua y más tarde es enfriado en dos torres de apagado en serie, por espreado directo con una corriente circulante de aceite de apagado.

El aceite de apagado caliente se usa para evaporar la alimentación, una vez enfriado regresa a las torres de apagado.

La corriente de producto pasa de las torres de apagado a un tanque amortiguador. El líquido del tanque amortiguador retorna al sistema de apagado. El producto de la parte superior es comprimido en 3 o más etapas para comprimir los gases a 145 psig. El enfriamiento entre etapas es llevado a cabo por inyección directa de agua en la primera y segunda etapas de compresión, para limitar la temperatura del gas, como una precaución contra la polimerización de butadieno. Son empleados servicios auxiliares para la inyección continúa de aceite de lavado en la segunda y tercera etapas de compresión.

La corriente de la parte superior del último tanque amortiguador es pro--

cesada en un ciclo de absorción-agotamiento empleando nafta como aceite de absorción. El absorbedor está diseñado para recuperar una porción de propano y todo el butano, butenos, butadieno y componentes pesados. El aceite rico es enviado a un agotador para eliminar y condensar la corriente mezclada de productos. Para prevenir impurezas indeseables en el aceite de absorción, se alimenta una pequeña corriente a una columna de fraccionamiento, para purificarla. El efluente del agotador pasa a la unidad de recuperación y purificación de butadieno y en una operación continua la mezcla butano-buteno es reciclada al tanque acumulador de carga.

El catalizador en forma de gránulos cilíndricos consiste de una alúmina activa impregnada con un 18-20% de óxido crómico ( $Cr_2O_3$ ). Además, el catalizador está mezclado con un exceso de partículas de Alundum. Este material catalíticamente inerte da una gran área superficial, hace posible una rápida transferencia de calor (pequeña diferencia en temperatura) entre la fase gaseosa (reactantes o gas de regeneración) y la fase sólida (partículas de Alundum y el catalizador). La vida de un catalizador es de 18-24 meses. Es necesario prevenir la contaminación del catalizador con hierro. Pequeñas cantidades de óxido de fierro son catalíticamente activas a las condiciones del proceso, dando como resultado grandes cantidades de carbón y de gases ligeros, además de destruir el catalizador.

El catalizador opera bajo el principio de que el calor de reacción será suministrado primeramente por el calor de combustión, de pequeñas cantidades de carbón depositadas sobre el catalizador durante el período de reacción. Este carbón es eliminado por combustión con aire y da como resultado un incremento de temperatura dentro del reactor. Sin embargo, mucha de esta energía pudiera perderse en el reactor, pero no para la mezcla de material inerte granular de alta capacidad calorífica, con el catalizador activo en el lecho. La cantidad de este material inerte, relativa a la cantidad de catalizador, depende del balance entre la energía de regeneración y los requerimientos de la reacción, además de la mezcla de productos deseada. En la tabla 2.7 se muestran las condiciones de operación del reactor.

Los períodos de reacción son muy cortos entre 7 y 15 minutos, pero generalmente varían en un tiempo de 8-10 minutos. Por esta razón, la variación de temperatura es pequeña durante el ciclo, usualmente menos de 50°F, cubriendo la escala óptima de temperatura, necesaria para asegurar altas conversiones; también, el depósito de carbón sobre el catalizador, está limitado a un valor bajo, asegurando una alta actividad del catalizador a través de todo el ciclo.

Durante este período de reacción, se absorbe una gran cantidad de calor debido al calor de reacción, el cual es aproximadamente de 1,000 BTU por libra de buteno producido, a partir de butano y de 2000 BTU por libra de butadieno producido a partir de butano.

Después del período de reacción, se realiza una purga con vacío en los reactores para retirar los hidrocarburos sobrantes, mas tarde, se introduce aire precalentado para quemar el carbón depositado y así regenerar el catalizador. Este aire de regeneración es comprimido con compresores manejados por turbinas y precalentado por combustión directa en la corriente gaseosa, la presión a la descarga del soplador está controlada por la caída de presión a través del sistema, la cual es generalmente del orden de 2-3 lb/in<sup>2</sup>. Al final del período de regeneración, el aire sobrante en el reactor es evacuado por medio de un eyector de vapor, antes de la introducción de hidrocarburos para un nuevo período de reacción.

Para operaciones continuas se requiere un mínimo de tres reactores. Durante el proceso, un reactor está en operación, otro reactor está siendo regenerado y el tercero necesita tiempo para el cambio de válvulas y operaciones de purgado antes y después del período de reacción. Si se desea una capacidad adicional se puede emplear un sistema de cinco reactores. En éste sistema: dos reactores estan en operación, dos reactores están siendo purgados y un reactor está sometido al cambio de válvulas y operaciones de purgado. Un sistema de siete reactores, con tres reactores en operación y tres reactores en regeneración, parece ser el máximo número de reactores -

en una unidad simple. Si se utiliza un sistema de nueve reactores, no hay tiempo suficiente para purgar y cambiar de válvulas en un reactor simple, sin incrementar el ciclo de tiempo.

La característica principal de este proceso, es que las condiciones de operación, son escogidas de tal manera que el calor usado para la reacción durante el período de reacción sea sustancialmente el mismo, que el calor desarrollado por la combustión de los depósitos de carbón. Además, el material inerte en el catalizador actúa como un medio de almacenamiento de calor; absorbiendo el calor liberado por la combustión de los depósitos de carbón, durante el ciclo de regeneración, con un consecuente incremento en la temperatura del lecho y liberando el calor a los hidrocarburos reaccionantes, durante el período de deshidrogenación, con un decremento en la temperatura.

La condición preferida es, que el calor de reacción endotérmico, sea ligeramente mayor que el calor de combustión exotérmico, para dar una operación esencialmente adiabática, de tal manera que la temperatura del lecho catalítico no aumente durante la regeneración, pero que el almacenamiento de calor sea suficiente para proporcionar el calor de reacción. La deficiencia de calor y la temperatura de operación deseada, son controladas por el ajuste de las temperaturas de los reactantes y del aire, y por el uso de una cantidad mayor de aire que la requerida para la combustión durante la regeneración. Este último iguala las diferencias de temperatura a lo largo del lecho, debido a las pérdidas de calor en las partes adyacentes a la pared, la distribución imperfecta de flujo de fluidos por todo el lecho, desigualdades menores en la actividad del catalizador y en las capacidades caloríficas. El aire usado está a presión atmosférica, el costo de bombeo es normal y el calor puede ser recuperado en una caldera de calor residual.

Las válvulas operadas eléctrica o hidráulicamente son controladas por un controlador de tiempo especial (timer), que programa las secuencias de reacción, purgado y regeneración. El controlador de tiempo y su sistema de en-

granos relacionados, sirve para asegurar que todas las válvulas estén en la posición apropiada y que las válvulas no puedan ser operadas impropia- mente y causen una mezcla peligrosa de aire e hidrocarburos. Además, por razones de seguridad, las válvulas del reactor son selladas con un gas -- inerte, el cual es introducido automáticamente cuando las válvulas están selladas.

Ciclo del Controlador de Tiempo (Timer).

El "cerebro" del tren de reactores de deshidrogenación está en el contro- lador maestro de tiempo, controla el proceso cíclico y salvaguarda la uni- dad contra una mala operación. El controlador de tiempo envía un impulso - eléctrico para iniciar el abierto y cerrado de las válvulas del reactor, y también interviene en las etapas subsecuentes, si las válvulas han sido mo- vidas a su posición correcta y segura. También controla la presión en el reactor, para determinar si es necesario proceder a la fase siguiente. Si el controlador falla, se parará automáticamente y sonará una alarma. Al - mismo tiempo aplicará un freno eléctrico para cuidar que el brazo del con- trolador no se deslice al punto siguiente.

El controlador pasa a través de 900 puntos en un ciclo de 21 minutos. Du- rante estos 21 minutos, cada uno de los siete reactores está en operación 9 minutos, en regeneración 9 minutos, en las etapas de purga y evacuación por 1½ minutos y en cambios de válvulas 1½ minutos.

Por medio de un circuito eléctrico, que es completamente independiente de el controlador de tiempo, se prueban los circuitos, un sistema de apaga- dores eléctricos evita que se abra una válvula a menos que otras válvulas en el reactor estén en una operación segura para esa fase de operación. La figura 2.6 muestra un esquema típico de los componentes involucrados en el abierto de una válvula simple.

Sistema Hidráulico.

La unidad de deshidrogenación emplea un sistema de fuerza hidráulica, para -

abrir y cerrar las válvulas del reactor, después de recibir una señal eléctrica del controlador de tiempo.

La fuerza hidráulica es aplicada a cada válvula como un producto de flujo-tiempo-presión. La presión del sistema es mantenida por bombas rotatorias de paletas deslizables. El ciclo de tiempo causa inherentemente altas y bajas demandas intermitentes de fuerza hidráulica, a veces, se requiere mover válvulas de 30 in y otras veces es necesario mover válvulas de 3 in. Además, debido al hecho que algunos movimientos de válvulas requieren 21 segundos para completarse, hay más de una válvula moviéndose al mismo tiempo. Por esta razón el panel de control hidráulico de cada reactor, está provisto de un acumulador de aceite hidráulico, el cual acumula y almacena -- aceite hidráulico durante períodos de baja demanda y libera el aceite durante períodos de alta demanda. En la figura 2.7 se muestra un esquema típico de los componentes del sistema hidráulico.

Para controlar la velocidad al abrir o cerrar cada válvula, en el tiempo asignado para el movimiento de la válvula en el controlador de tiempo, cada válvula de control contiene un controlador de flujo de aceite hidráulico. El controla el flujo de aceite durante el abierto o cerrado súbito. Además, para prevenir el "cerrado de golpe" una válvula de cierre, con una fuerza suficiente, calza la válvula también ligeramente cerrada y un reductor de presión controla el flujo de aceite para el cerrado súbito, a una presión mucho menor que el flujo de aceite en un abierto súbito.

Una válvula solenoide de cuatro vías dirige el flujo de aceite en la dirección apropiada, para el abierto o cerrado súbito (figura 2.7). La válvula de 4-vías tiene un solenoide de abierto y uno de cerrado, el cual recibe su señal del controlador de tiempo como se representa en la figura 2.6.

En caso de falla de la válvula solenoide, existe una desviación con una válvula manual de 4-vías.

No mostrado en figura 2.7, pero incluido dentro del cilindro del pistón - hidráulico, hay un "amortiguador hidráulico" que origina que la válvula del reactor viaje a una velocidad muy baja durante la última fracción del abierto y cerrado súbito, como una precaución contra el "cierre de golpe" de la válvula (23).

Los rendimientos obtenidos por este proceso para dos alimentaciones diferentes se muestran en la tabla 2.7

La tabla 2.8 muestra los rendimientos de una planta Houdry para producir butadieno, obtenidos de plantas comerciales a principios de 1950 después de varios años de operación. Esos rendimientos están comparados con aquellos que pueden ser esperados de una planta diseñada apropiadamente en 1978. Se ve que el mejoramiento en la utilización de la alimentación, a partir de una selectividad de mediados de los años cincuentas, a mediados de los sesentas se ha llevada a cabo a casi el 20%. Además, de la mejoría en el rendimiento o la selectividad, se ha incrementado también la producción de butadieno por cada paso de un 10% a 16%. Esto se debe solo al provechamiento del equilibrio termodinámico, ya que las mejoras sólo pueden ser obtenidas, operando a una presión menor, lo cual es antieconómico: o a mayores temperaturas, donde la producción de acetilenos indeseables puede incrementarse y reducir la selectividad (24).

Tabla 2.6

Rendimientos Obtenidos en el Proceso Houdry (20, 22).

Todos los valores están en % en peso.

Componente	Alimentación	Reciclo	Alimentación Total	Producto del Reactor	Rendimiento último
Hidrógeno	-----	----	-----	1.9	-----
Metano	-----	----	-----	1.0	-----
C2	-----	----	-----	1.1	-----
C3	-----	----	-----	1.2	-----
Isobutano	1.0	11.2	9.2	9.0	-----
n-Buteno	-----	37.6	29.9	30.0	-----
n-Butano	98.5	50.2	60.1	40.0	-----
Butadieno	-----	0.7	0.5	11.0	51.7
C5 +	0.5	0.3	0.3	0.5	-----
Carbón	-----	----	-----	2.6	-----
Inerte	-----	----	-----	1.7	-----
TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0	

Componente	Alimentación	Reciclo	Alimentación Total	Producto del Reactor	Rendimiento último
Hidrógeno	-----	----	-----	1.9	10.1
Metano	-----	----	-----	1.0	5.3
C2	-----	----	-----	1.1	5.9
C3	-----	----	-----	1.1	5.9
Isobutano	0.5	*	*	*	---
Isobuteno	-----	*	*	*	---
n-Buteno	-----	41.4	33.6	33.6	---
n-Butano	99.5	57.9	65.8	47.0	---
Butadieno	-----	0.7	0.6	11.1	55.8
C5	-----	----	-----	0.5	2.7
Carbón	-----	----	-----	2.7	14.3
TOTAL:	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

(\*) Incluido en el valor de n-buteno y n-butano.



Tabla 2.7

Condiciones de Operación (20)

Temperatura promedio	610°C
Presión	127 mm Hg Abs.
Espacio velocidad	1-1.5 vol.carga/vol. cat./hr.
Tiempo de Operación	8-10 minutos

Tabla 2.8 (24)

Distribución del producto, n-butano a butadieno, % en peso.

Alimentación reciente, reactores solamente.

<u>Componente</u>	<u>1955</u>	<u>1978</u>
H <sub>2</sub>	10.1	5.4
C <sub>1</sub>	5.3	5.1
C <sub>2</sub> <sup>a</sup>	2.9	4.8
C <sub>2</sub>	3.0	4.8
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	3.0	9.8
C <sub>3</sub>	2.9	1.3
Butadieno	55.8	62.0
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2.7	1.2
Coque	<u>14.3</u>	<u>6.1</u>
TOTAL	100.0	100.0

FIGURA 2.5

PROCESO HOUDRY

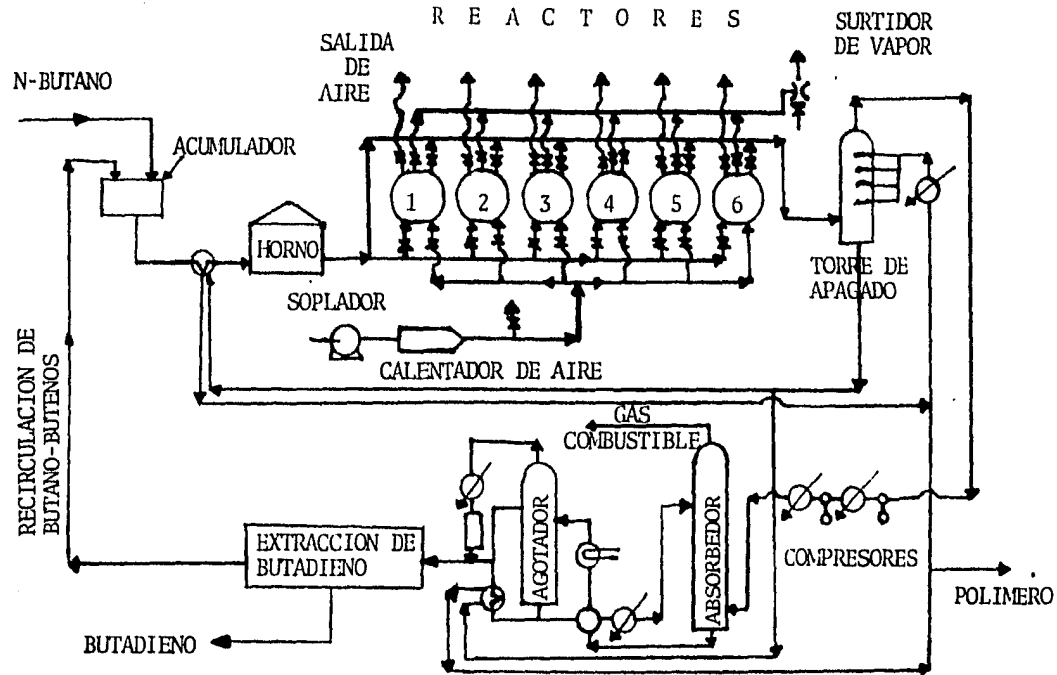


Figura 2.6

CONTROLADOR DE TIEMPO Y SU SISTEMA HIDRAULICO

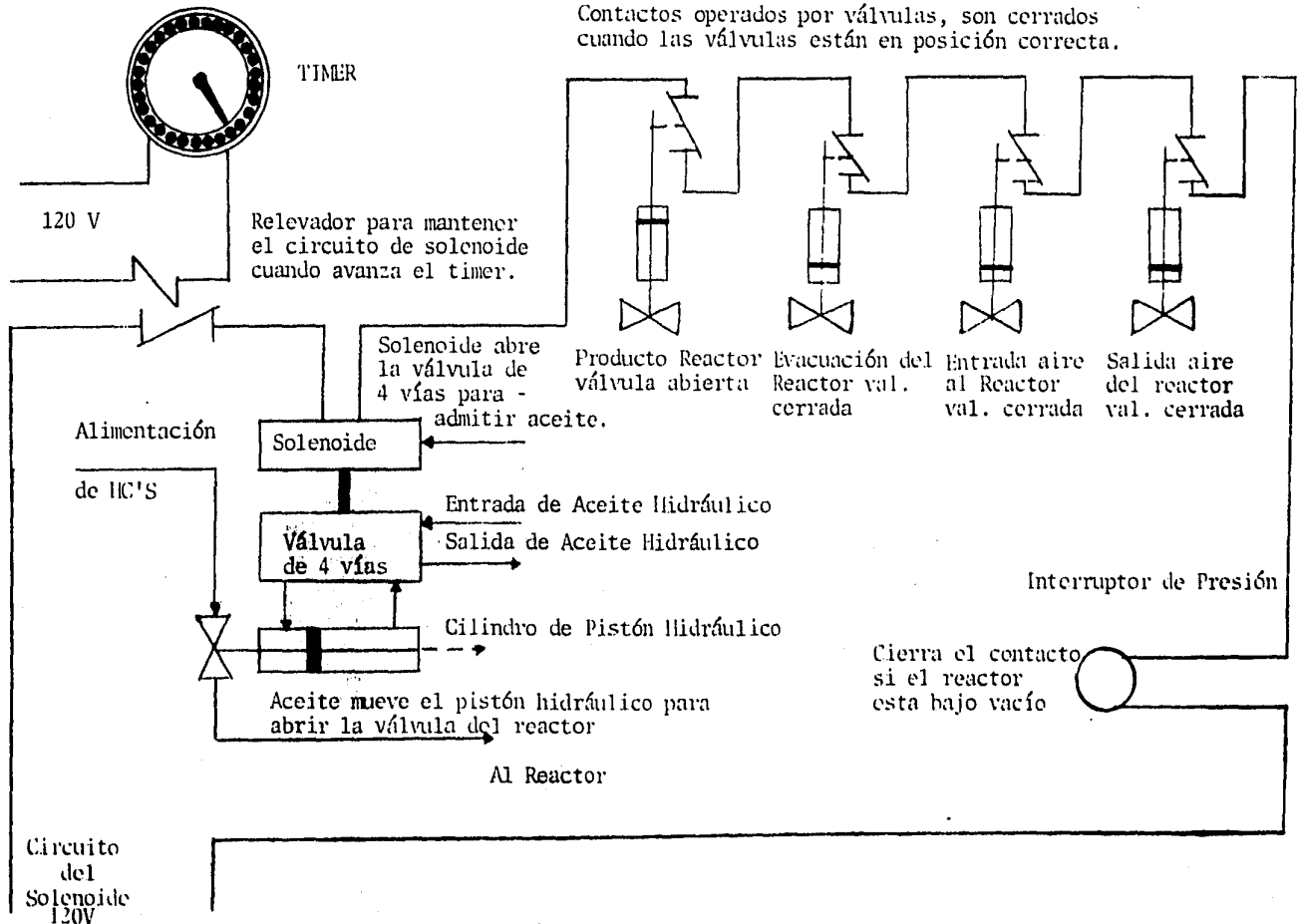
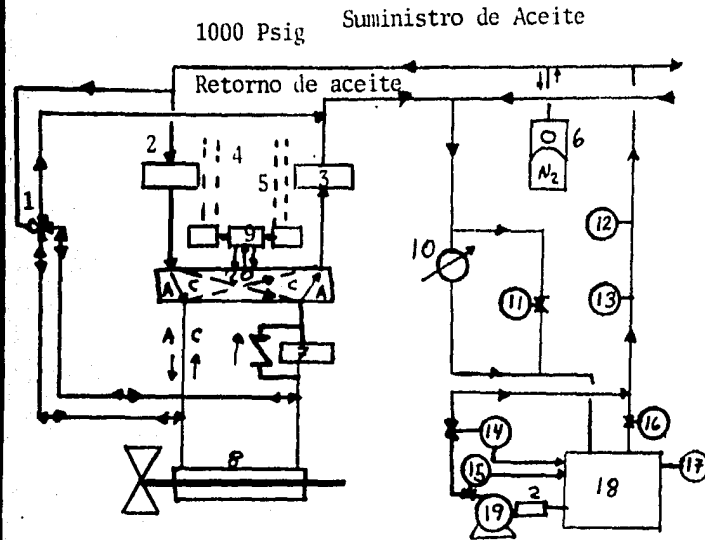


Figura 2.7

Esquema que muestra el control y dispositivos de seguridad incorporados en el sistema hidráulico para una válvula en la unidad de deshidrogenación.



A= abre  
C= cierra  
N= nitrógeno  
O= aceite

- 1 Desviación manual de la válvula de 4 vías operada con solenoide
- 2 Filtro
- 3 Controlador de flujo
- 4 Circuito que abre el solenoide
- 5 Circuito que cierra el solenoide
- 6 Acumulador de aceite
- 7 Controlador de presión reduce el aceite de suministro de 1000 psig a 500 psig. para el cerrado súbito.
- 8 Válvula de pistón hidráulico mostrada en posición cerrada.
- 9 Válvula piloto
- 10 Calentador o enfriador de aceite.
- 11 PCV
- 12 Alarma por muy baja presión y paro del controlador de tiempo.
- 13 Alarma por baja presión e interruptor automático de la bomba.
- 14 PSV
- 15 Venteo de aire
- 16 PCV
- 17 Alarma por nivel
- 18 Tanque de aceite de suministro.
- 19 Bomba
- 20 Válvula de 4 vías.

## 2.2.2 Proceso Phillips.

Este proceso está licenciado por Phillips Petroleum Company y consiste de las siguientes etapas:

- 1) Deshidrogenación de n-butano a butenos.
- 2) Separación y purificación de butenos del n-butano no convertido y otros productos de conversión.
- 3) Deshidrogenación de butenos de (2) a butadieno.
- 4) Separación y Purificación de butadieno de (3)  
Los butenos no convertidos son recirculados a (3).

Las etapas (2) y (4) son llevadas a cabo por destilación extractiva con furfural; se tratarán en la sección de extracción (1,2,22).

A continuación, se da una descripción del proceso, el cual es llevado a cabo de acuerdo con el diagrama dado en la fig. 2.8

Deshidrogenación de n-butano a butenos.

La alimentación consiste de n-butano altamente puro (98% o más); que es secada cuidadosamente con bauxita en las torres secadoras.

La alimentación se mezcla con butano recirculado.

La mezcla es evaporada y sobrecalentada en hornos tubulares de gas a 1100°F

La alimentación pasa entonces a los reactores, donde la deshidrogenación de butano es realizada isotérmicamente en reactores multitubulares con calentamiento externo y empacados con el catalizador, hecho a base de óxido de aluminio-óxido de cromo. En la tabla 2.9 se muestran las condiciones de operación de este reactor.

El proceso opera ciclicamente, los reactores trabajan alternados; estando una hora en operación y una hora en regeneración. Cada reactor contiene algunos cientos de tubos de dos pulgadas de diámetro y 10 pies de longitud, curvados interiormente, hacia los calentadores centrales en forma de arpa.

El calor de reacción está suministrado por el gas de chimenea de un horno portátil (Dutch oven). El gas de regeneración es una mezcla de aire-gas de chimenea que contiene de 2 a 3% de oxígeno y es suministrado a 100 psig - pero la presión es reducida para la etapa de deshidrogenación con un escape en la chimenea.

El efluente proveniente del reactor es inmediatamente apagado con agua, - mas tarde pasa a una caldera de calor residual donde se recupera el calor del efluente y se genera el vapor para el proceso, luego es apagada otra vez a aproximadamente 120°F y va a la sección de purificación de butenos.

Deshidrogenación de butenos a butadieno.

La corriente concentrada de 2-buteno de la sección de purificación de bute nos, junto con butenos recirculados de la sección de purificación, son pre calentados a 1000°F y mezcladas con vapor sobrecalentado a 1300°F.

La deshidrogenación de 2-buteno a butadieno es realizada con un catalizador Phillips-1490 que está compuesto de óxidos de: fierro, magnesio, potasio y cromo. Las condiciones de operación están dadas en la tabla 2.10. El calor del efluente del reactor se recupera y se usa para generar el vapor de proceso. Después de la recuperación de calor, el efluente del reactor es apa gado, enfriado y lavado. Los componentes C4 son recuperados en un absorbe dor con aceite. Los componentes C4 son separados del aceite en un agotador con vapor y después purificados. Los butenos no convertidos se recirculan. La corriente de butadieno impura pasa a la sección de recuperación y puri ficación de butadieno.

Esta etapa de deshidrogenación de butenos también puede ser llevada a cabo por alguno de los procesos tratados en la sección anterior.

Tabla 2.9

Condiciones de Operación usando el catalizador Phillips para deshidrogenación de butano a buteno.

Temperatura °C	593
Conversión/paso (% mol)	30
Selectividad a buteno y Butadieno (% mol)	83-87
Regeneración	1 hr operación/1 hr de regeneración.

Tabla 2.10

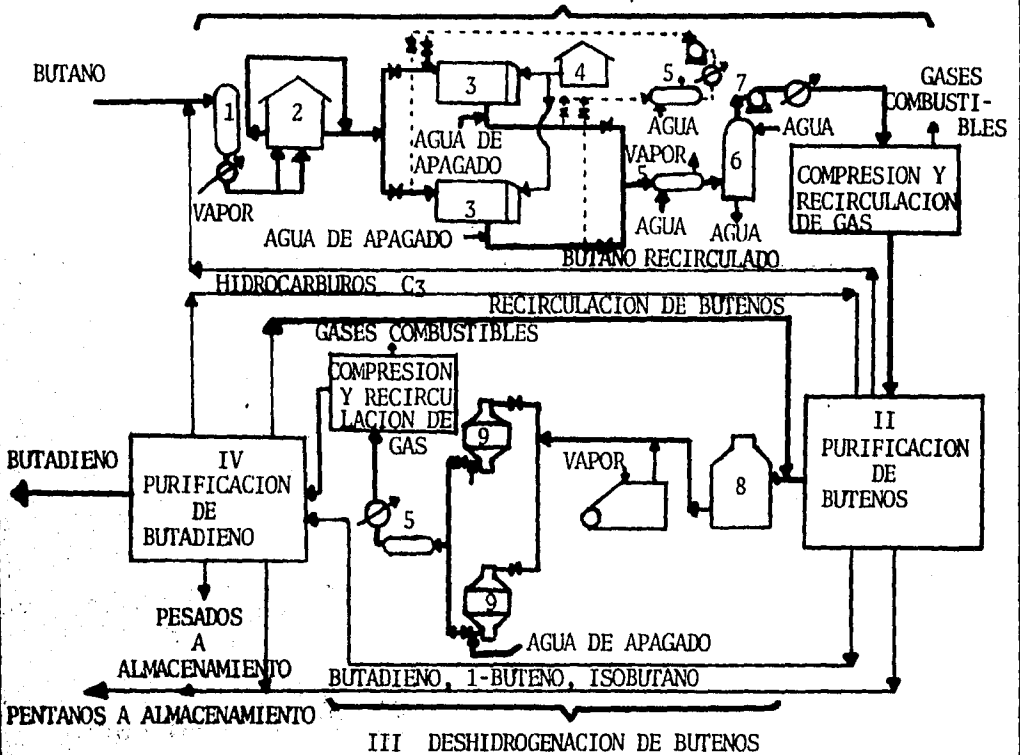
Condiciones de Operación usando el catalizador Phillips 1490

Temperatura °C	620-680
% Conversión/paso (mol)	27-33
% Selectividad a butadieno (mol)	69-76
vapor/buteno, mol/mol	9-12/1
frecuencia de regeneración	ninguna

FIGURA 2.8

PROCESO PHILLIPS

I DESHIDROGENACION DE BUTANO



- 1 SECADORES
- 2 PRECALENTADOR DE BUTANO
- 3 REACTORES
- 4 HORNO
- 5 CALDERA DE CALOR RESIDUAL
- 6 TORRE DE APAGADO
- 7 VENTILADOR
- 8 PRECALENTADOR DE BUTENOS
- 9 REACTORES



### 2.3 Deshidrogenación Catalítica de Butenos.

Los butenos son obtenidos en la producción de gasolinas por desintegración catalítica de destilados medios y pesados en refinerías de petróleo, también son producidos en procesos de desintegración térmica, especialmente aquellos que operan a alta temperatura como para producción de etileno y propileno. Otra fuente de butenos es la deshidrogenación catalítica de n-butano.

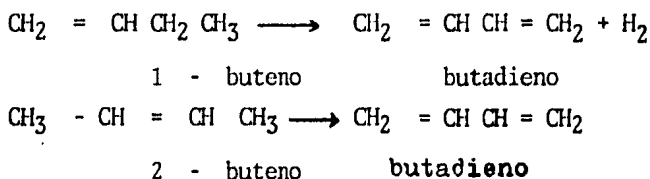
Los butenos son recuperados en forma diluída en una fracción C<sub>4</sub> obtenida en operaciones de absorción y destilación convencionales. Una fracción C<sub>4</sub> de desintegración catalítica contiene aproximadamente: 44% de butano, 13% de 1-buteno, 11% de cis-2 buteno, 13% de trans 2-buteno, 18% de butilenos y pequeñas cantidades ( 0.5%) de C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub>.

Estas cantidades están dadas en % en peso y varían dependiendo de la composición de la alimentación, el tipo del catalizador usado y las condiciones de operación.

Para un proceso económico de deshidrogenación, la fracción de butenos en la alimentación deberá tener una concentración de cuando menos un 70% y preferentemente de 80-95% de n-butenos. Esto se debe a que sólo una parte de los butenos es convertida a butadieno en cada paso sobre el catalizador y los no convertidos se recirculan. El isobutileno es generalmente separado de la fracción C<sub>4</sub> en un proceso selectivo de extracción-reacción. La mezcla de butenos es además purificada y separada de los butanos por destilación extractiva. Los isobutilenos y los butanos son separados para prevenir acumulación y excesivos purgados ya que los catalizadores usados en la deshidrogenación no los convierten a butadieno.

Una fracción C<sub>4</sub> de una operación de desintegración térmica puede contener: 6.5% de butenos, 16% de 1-buteno, 5.3% de cis 2-buteno, 6.6% de trans 2-buteno, 27.3% de isobutileno, 37% de butadieno, 0.5% de acetilenos, 0.3% de C<sub>3</sub> y 0.5% de C<sub>5</sub>. Estas cantidades están dadas en % en peso.

La deshidrogenación catalítica de los n-butenos a 1,3 butadieno se lleva a cabo en presencia de vapor sobrecalentado como medio de dilución y calentamiento. Las reacciones de deshidrogenación son reversibles en presencia del catalizador usado. También son endotérmicas (aproximadamente 720 BTU/lb de buteno deshidrogenado) y por consideraciones termodinámicas, el equilibrio es más favorable a altas temperaturas. El efecto de la presión y la temperatura, en el equilibrio entre butadieno y los tres isómeros de butenos, para la conversión de buteno a butadieno están mostrados en la tabla 2.11



Para obtener niveles económicos en la conversión de butenos, es necesario operar el reactor de deshidrogenación a 1150°F (621°C) y a las más bajas presiones parciales de butenos posibles. El uso de vapor sobrecalentado permite una operación adiabática a alta temperatura en el reactor, mantiene baja la presión parcial de butenos y minimiza la formación de coque.

Los procesos comerciales difieren en el catalizador usado, modo de operación (cíclico contra continuo) y la relación conversión selectividad.

Existen 4 procesos comerciales de deshidrogenación catalítica de n-butenos a butadieno:

Proceso ESSO

Proceso DOW

Proceso SHELL

Proceso PHILLIPS

A continuación se da una descripción de cada uno a excepción del proceso Phillips que se trató en la sección anterior.

### 2.3.1

Proceso ESSO

Este proceso está licenciado por ESSO Research and Engineering Company y consiste de las siguientes etapas:

- 1) Extracción de butenos del corte butano-butenos.
- 2) Deshidrogenación de 2-buteno a butadieno.
- 3) Extracción y purificación de butadieno.

Las etapas 1) y 3) se tratarán en la sección de procesos de extracción.

A continuación se da una descripción del proceso, el cual se lleva a cabo de acuerdo con el diagrama dado en la figura 2.9.

La alimentación consiste de una corriente de hidrocarburos  $C_4$  con un 80% en peso de butenos, la cual proviene de un tanque de alimentación.

La alimentación es precalentada por medio de un intercambiador de calor, y un horno a 1000-1100°F, mientras que el vapor de dilución es sobrecalentada a 1300°F. Las dos corrientes se ponen en contacto por medio de mezcladores de boquillas y pasan sobre el lecho catalítico del reactor. Las boquillas del mezclador tienen una caída de presión de 25 libras, para tener una adecuada energía de mezclado. El vapor sirve para obtener una presión parcial baja, necesaria para la deshidrogenación de los butenos a butadieno por el catalizador. Los depósitos de carbón sobre el catalizador son removidos mediante una reacción de "gas de agua" con la ayuda del vapor, parcialmente durante la deshidrogenación y parcialmente durante el ciclo de regeneración.

Los productos de reacción son enfriados a menos de 1000°F, a medida que abandonan el lecho catalítico, por medio de una corriente de condensado que es bombeada por la parte inferior del reactor. Los gases calientes del reactor pasan a los generadores de vapor, donde se enfrían y se genera parte del vapor para los hornos sobrecalentadores de vapor, éste vapor se mezcla con vapor de alta presión proveniente de fuentes externas. Los gases son entonces alimentados a una torre enfriadora con aceite. Después del enfriamiento adicional, los gases van a la torre enfriadora con agua.

De la torre enfriadora con agua, los gases van a un separador de vapor, donde se separan los gases del agua condensada.

Esta corriente se pasa a una torre separadora de agua para quitarle hidrocarburos volátiles y después es descargada a un sistema de purga de agua. Los gases del separador de vapor pasan a un sistema de compresión.

Después de la compresión, los gases son pasados a un separador de condensados y alimentados a una serie de tres torres. La primera es una torre absorbadora, donde se absorben los hidrocarburos  $C_4$  en nafta ligera; -

mientras que los hidrocarburos C<sub>3</sub> y los ligeros como: hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono son desalojados por arriba y usados como gas combustible. La absorción de los hidrocarburos en el aceite es exotérmica y la temperatura a lo largo de la torre debe controlarse para prevenir la absorción excesiva de hidrocarburos ligeros o la pérdida de algunos de la fracción C<sub>4</sub>. El aceite de absorción que contiene los hidrocarburos sale por el fondo y es alimentado a la segunda torre de estabilización, donde los gases son separados del aceite de absorción y el aceite de absorción es reciclado a la primera torre.

El aceite empleado para el sistema de enfriamiento con aceite se encuentra en un ciclo cerrado, pero es mantenido en condiciones satisfactorias por medio de una pequeña alimentación para compensar las pérdidas y un regenerador de aceite pobre; el cual continuamente elimina una pequeña corriente inferior a un vertedero.

La corriente de condensado del separador de condensados contiene la mayor parte de los hidrocarburos C<sub>4</sub> inestables y es alimentada a una torre estabilizadora, donde la corriente superior contiene los hidrocarburos ligeros. La corriente inferior es alimentada a una torre de repaso; donde se eliminan por el fondo los hidrocarburos C<sub>5</sub> y pesados y una corriente de polímero. La corriente superior contiene el butadieno crudo y otros hidrocarburos C<sub>4</sub>, esta mezcla constituye la alimentación para las siguientes etapas del proceso de purificación.

En este proceso el principal problema es el reactor debido al complicado diseño desde el punto de vista de la ingeniería; por los requerimientos impuestos por la naturaleza química de los reactivos y productos. La limitación más seria en el diseño del proceso; es la tendencia del butadieno a polimerizarse y finalmente a degradarse a carbón e hidrógeno. Esto puede minimizarse operando a presiones parciales del orden de 90-100mm de Hg. Las bajas presiones parciales pueden obtenerse con una presión baja de operación o con el uso de gas inerte como diluyente.

Para obtener una buena conversión de butileno, es necesaria una temperatura de 1100°F, pero para evitar la desintegración térmica de los butilenos en el horno y en las líneas de transferencia, la temperatura no debe exceder los 1300°F. Para propósitos prácticos la temperatura varía entre 1150-1250°F, con un tiempo de residencia de 0.2 segundos. Debido a las consideraciones anteriores, es necesario sacar la reacción con un 25-30% de conversión y a una presión parcial reducida de butilenos, para prevenir la degradación del butadieno y una excesiva formación de subproductos. Un problema adicional se presenta por el hecho de que la reacción es altamente endotérmica y se requiere un calentamiento externo de cerca de 725 BTU/lb de butenos convertidos. En la tabla 2.12 se muestran las condiciones de operación para este proceso y en la tabla 2.13 aparece el rendimiento de butadieno obtenido por este proceso.

La solución comercial de esos problemas, es empleando vapor como un medio de calentamiento, para proveer una suficiente capacidad calorífica y reducir la temperatura a través del reactor en una escala de 50-75°F, y simultáneamente bajar la presión parcial del butileno al límite deseado de 100 mm Hg. Las temperaturas excesivas de butileno se deben por sobrecalentamiento del vapor, arriba de la temperatura de reacción y por mezclarlo con el hidrocarburo precalentado a 100-200°F abajo de la temperatura de reacción, justo antes de entrar en contacto con el catalizador. Una ventaja es que el vapor reacciona con coque para formar gas de agua por la temperatura empleada para la deshidrogenación de butilenos, permitiendo la regeneración solo con vapor (25, 26).

Tabla 2.11

Productos de Conversión °C	Conversión, % mol						
	1 atm.			0.167 atm			
	600	700	750	550	600	700	750
1-3 butadieno	6	27.5	45	11.5	27.5	69	82
1-buteno	22.5	26	22.5	23.5	23	13	7.5
cis-2-buteno	16	16	13	18	16.5	7.5	4
trans-2-buteno	24	23	18	27	25	11	6

La corriente comprimida es enfriada y la mezcla licuada parcialmente, pasa sucesivamente a través de un tanque separador y un estabilizador, los cuales separan los hidrocarburos  $C_3$  y los gases ligeros. Parte de la corriente ligera es recirculada para compresión, el resto va a un - absorbedor, donde asciende en contra de la corriente del aceite de enfriamiento, la torre ventea por arriba los gases residuales.

La mezcla de butadieno estabilizada entra a una torre de repasado que - separa los hidrocarburos  $C_5$  y pesados. La corriente de producto va a - una unidad de extracción para completar la purificación del butadieno, donde los butilenos se separan y se recirculan a la alimentación ----- (1, 2, 27).

Tabla 2.12

Condiciones de Operación

Espacio Velocidad V/H/V(volumen de n-buteno como gas a condiciones estandard por hora por volumen de catalizador)...	125-225
Presión arriba del lecho, psig.	7-11
Presión abajo del lecho, psig.	2-4
Presión parcial, mmHg (dentro del reactor)	60-80
Relación de gas en volumen vapor/Buteno	14-18
Temperatura, °F	1150-1250

Tabla 2.13

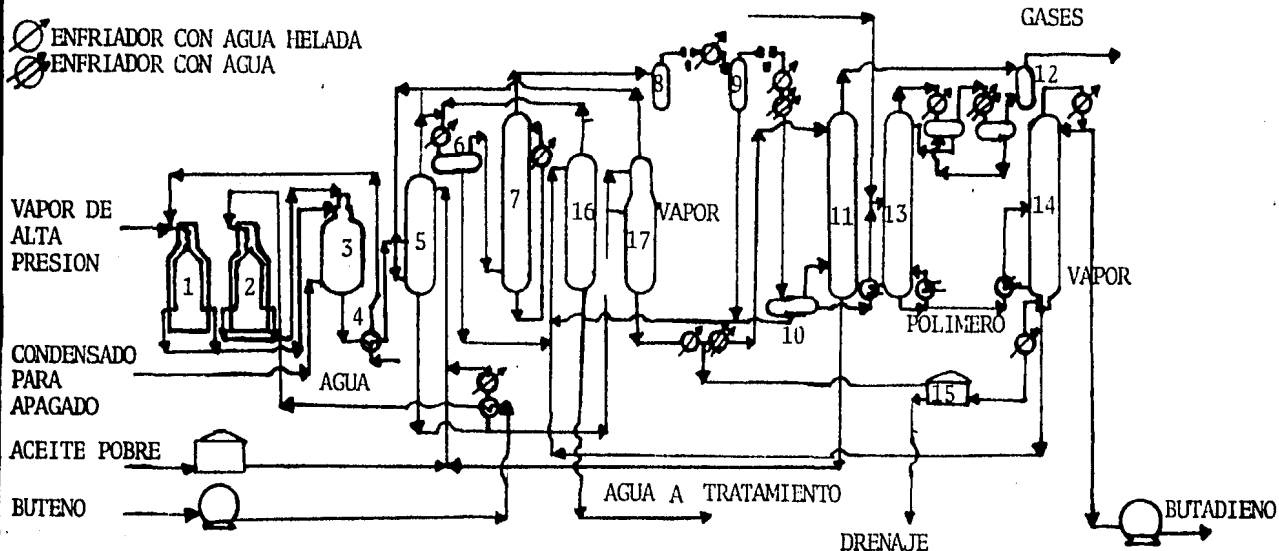
Rendimientos típicos para la deshidrogenación de butenos por el proceso ESSO.

	Alimentación % en peso	Productos % en peso
Butenos	80.0	60.0
Butadieno	2.0	16.4
Otros $C_4$ 'S	18.0	16.0
Polímero	----	1.0
Gas combustible y Coque	----	6.6

FIGURA 2.9

PROCESO ESSO

BUTADIENO RECICLADO  
DE PLANTAS DE HULE



- 1 HORNO DE VAPOR
- 2 HORNO DE BUTENO
- 3 REACTOR
- 4 CALDERA DE CALOR RESIDUAL
- 5 TORRE DE ACEITE DE APAGADO
- 6 SEPARADOR DE AGUA
- 7 TORRE DE AGUA DE APAGADO
- 8 TANQUE AMORTIGUADOR DE SUCCION
- 9 TANQUE AMORTIGUADOR INTERETAPAS

- 10 SEPARADOR DE CONDENSADOS
- 11 ABSORBEDOR
- 12 TANQUE AMORTIGUADOR
- 13 TORRE ESTABILIZADORA
- 14 TORRE DE REPASADO
- 15 TANQUE DE ACEITE DE PURGA
- 16 AGOTADOR DE AGUA
- 17 AGOTADOR DE ACEITE POBRE



### 2.3.2 Proceso Dow.

Este proceso está licenciado por Dow Chemicals Company y consiste de las siguientes etapas:

- 1) Extracción de butenos del corte butano-butenos.
- 2) Deshidrogenación de butileno a butadieno.
- 3) Purificación de butadieno.

Las etapas 1) y 3) se tratarán en la sección de procesos de extracción.

Las principales operaciones involucradas en la conversión de butileno a butadieno son: calentamiento térmico, destilación con vapor, reacción catalítica, extracción con disolventes, tratamiento con ácidos, fraccionamiento y condensación.

A continuación se da una descripción del proceso, el cual se lleva a cabo de acuerdo con el diagrama dado en la figura 2.10.

La corriente de alimentación consistente de butenos provenientes de operaciones de refinación del petróleo, se purifica para quitarle los ésteres ácidos y después enviarla a almacenamiento. La carga de butenos pasa a través de los hornos para ser calentada, al salir es diluída con vapor sobrecalentado, antes de pasar sobre el catalizador de lecho fijo durante 15 minutos (para un ciclo de 30 minutos). Las condiciones de operación están dadas en la tabla 2.14.

El catalizador "Dow-B" en forma de gránulos cilíndricos, está compuesto de un fosfato de calcio y níquel (fórmula aproximada  $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ ), estabilizado con un 2% de óxido crómico. El níquel metálico y los compuestos de níquel son fuertes venenos para este catalizador. Este catalizador tiende a producir grandes cantidades de cetonas y subproductos acetilénicos, por lo que deben hacerse algunas modificaciones al equipo de recupe

ración y purificación de butadieno. Además, la operación debe ser controlada cuidadosamente para evitar fugas y pérdidas de catalizador. La vida del catalizador depende de la eliminación de carbón durante el período de regeneración. Para evitar un depósito excesivo de coque es necesario usar una alta relación de vapor-dilución durante la reacción y reducir el tiempo de reacción.

Se trabaja con reactores en paralelo, que funcionan alternadamente; regenerándose y deshidrogenándose.

La regeneración se lleva a cabo primero con una purga con vapor templado. Posteriormente se pasa una mezcla de vapor y aire a través del reactor para completar la regeneración. El carbón se quema inmediatamente. Se reporta que el dióxido de carbón debe llegar a cero después de 3 minutos de regeneración.

Cada ciclo tarda 30 minutos en completarse, el tiempo se distribuye de la siguiente manera: 15 minutos para la reacción, 11 minutos para la regeneración y 2 minutos antes y después de la regeneración, para purgar y cambiar de válvulas. Durante el cierre de válvulas el butileno se recircula al reactor por 14 segundos aproximadamente.

El efluente del reactor intercambia calor en la caldera de calor residual. Los gases usados en la regeneración son venteados a la atmósfera, mientras que los productos del reactor van a una torre de apagado con aceite para su enfriamiento. El vapor en esta mezcla se condensa, primeramente en un condensador con aire y después en un condensador con agua. El condensado es separado en un tanque deshidratador y la corriente gaseosa rica en butadieno es enfriada posteriormente en una columna de enfriamiento con agua. Los fondos de esta columna, así como el condensado, van a un separador que separa el vapor de los carbonilos. Al mismo tiempo, la corriente superior de la torre de enfriamiento se comprime en dos etapas. Entre la primera y la segunda etapas hay una operación de absorción con agua, que separa los carbonilos; los cuales son recuperados mas tarde en un agotador.

Tabla 2.14

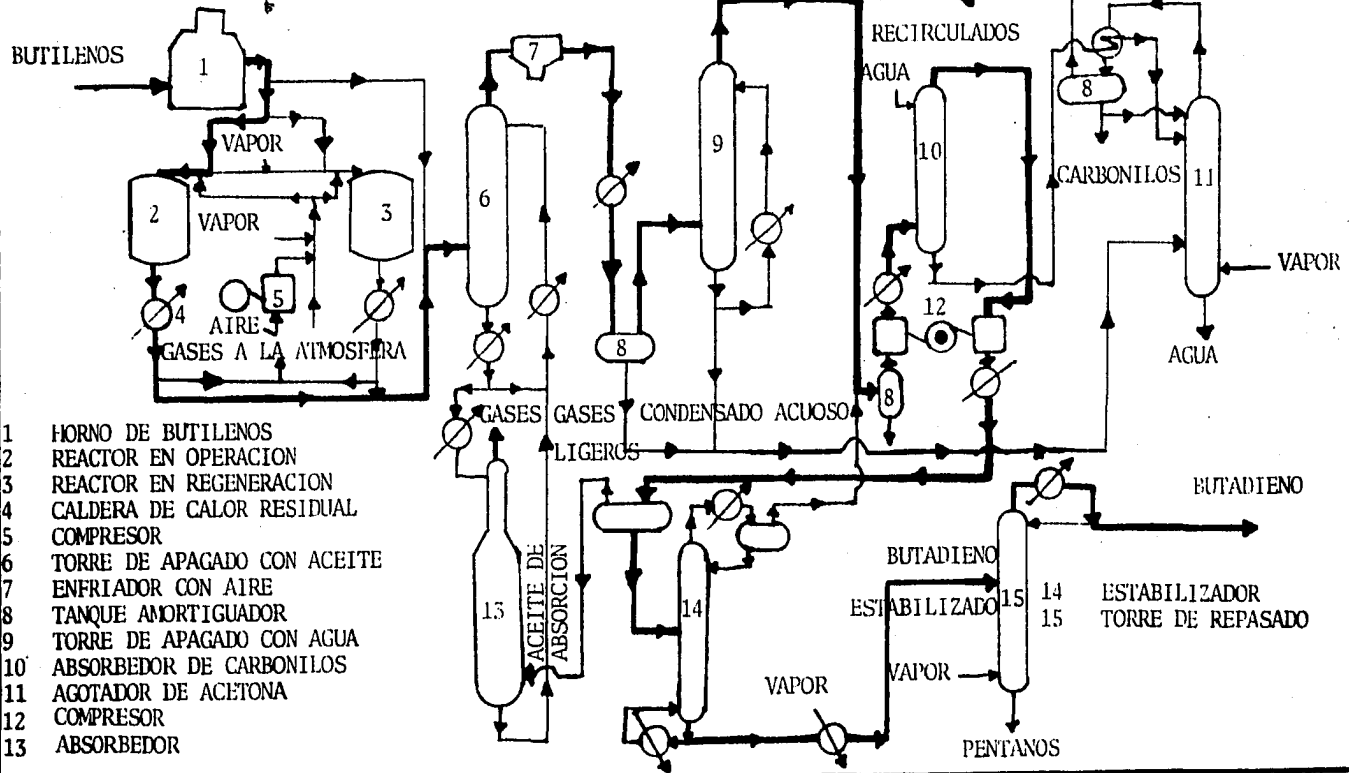
Condiciones de Operación (Dow)

Variables de Proceso	Valor
Presión de la alimentación, psig	10-15
Temperatura de la alimentación, °F	1100-1250
Espacio velocidad de buteno	125-175
Relación de vapor, moles/mol buteno alimentado	20/1
% conversión/paso	mas de 45
% selectividad	88-91
Productividad, lb butadieno/lb catalizador/día	1.4-2.0

FIGURA 2.10

PROCESO DOW

GASES



- 1 HORNO DE BUTILENOS
- 2 REACTOR EN OPERACION
- 3 REACTOR EN REGENERACION
- 4 CALDERA DE CALOR RESIDUAL
- 5 COMPRESOR
- 6 TORRE DE APAGADO CON ACEITE
- 7 ENFRIADOR CON AIRE
- 8 TANQUE AMORTIGUADOR
- 9 TORRE DE APAGADO CON AGUA
- 10 ABSORBEDOR DE CARBONILOS
- 11 AGOTADOR DE ACETONA
- 12 COMPRESOR
- 13 ABSORBEDOR

BUTADIENO

BUTADIENO  
ESTABILIZADO

14 ESTABILIZADOR  
15 TORRE DE REPASADO

PENTANOS

### 2.3.3 Proceso Shell.

El proceso Shell está licenciado por Shell Chemical Company y consiste de las siguientes etapas:

- 1) Separación de butenos del corte butano-butadienos.
- 2) Deshidrogenación de butenos a butadieno.
- 3) Recuperación y purificación de butadieno.

Las etapas 1) y 3) se tratarán en la sección de procesos de extracción.

A continuación se da una descripción del proceso, el cual se lleva a cabo de acuerdo con el diagrama dado en la figura 2.11.

La alimentación que consiste de una mezcla butano-butileno proveniente de refinerías o de unidades de deshidrogenación de butano, es primeramente procesada en una unidad para quitarle isobutilenos. En esta unidad los isobutilenos son absorbidos en ácido sulfúrico, polimerizados a 200°F y separados en una columna de agotamiento. El ácido es recirculado. Los butenos recuperados son pasados a un proceso de destilación extractiva para quitarle butanos y producir un concentrado de 80-85% de butenos, los cuales constituyen la alimentación para la etapa de deshidrogenación.

Los butilenos van a la unidad de deshidrogenación, la cual consiste de un calentador de butilenos, un generador de vapor, un sobrecalentador y un reactor. En la tabla 2.15 se muestran las condiciones de operación de los principales equipos.

Esta corriente de butilenos se mezcla con los butenos recirculados de la sección de recuperación y purificación del butadieno. Esta mezcla es precalentada a 1100°F y vaporizada. Los butenos son mezclados con vapor so-

bre calentado para diluirlos en mezcladores tipo inyector, localizados directamente arriba del lecho catalítico y descargando para abajo, hacia el lecho catalítico.

En el reactor los butilenos son convertidos a butadieno con la ayuda del catalizador "SHELL-205" autoregenerativo, el cual esta compuesto de una mezcla de 70% de  $Fe_2O_3$ , 27%  $K_2O$  y 3%  $Cr_2O_3$ : En la tabla 2.16 se muestran las condiciones de operación de este catalizador. Además de los productos de reacción, se producen algunos gases ligeros y pesados, debido a que la reacción no es 100% selectiva. En la tabla 2.17 se muestra un rendimiento típico para el proceso, donde los rendimientos están dados en por ciento en peso.

El efluente caliente del reactor es apagado con aceite en una torre de apagado a menos de 1000°F. Más tarde, es enfriado mediante una caldera de calor de desecho, en la cual se genera el vapor del proceso. Además, el enfriamiento es acompañado por un enfriamiento con agua y/o aceite en torres de enfriamiento y en cambiadores de tubo y coraza u otros equipos para condensar el vapor. El condensado es eliminado en el separador de vapor y los vapores incondensables van a compresión y a una sección de recuperación de gases.

La sección de recuperación de gases consta de un absorbedor con aceite donde los hidrocarburos  $C_3$  y algunos de los  $C_4$  son absorbidos.

Los gases no absorbidos principalmente hidrocarburos  $C_3$  y ligeros como: hidrógeno, metano, etano y dióxido de carbono se usan como combustibles.

Una pequeña corriente del aceite de absorción va a un sistema de repasado del aceite de absorción, para quitarle los polímeros que pudieron haberse formado durante el proceso. Después de la etapa de agotamiento, los hidrocarburos  $C_3$  y algunos de los  $C_4$  son desalojados por la parte superior del despropanizador y recirculados al absorbedor.

El concentrado de hidrocarburos C<sub>4</sub> del fondo del despropanizador contiene 18 a 20% de butadieno, el cual va a las secciones de recuperación y purificación de butadieno. El 1-buteno y el 2-buteno son separados del butadieno y el butadieno es recirculado para satisfacer la especificación de pureza de 98% o más. Una pequeña porción de los butenos recirculados de la sección de recuperación y purificación del butadieno se recircula a la sección de preparación de la alimentación para controlar los diluentes (butanos e isobutanos) en el reactor de alimentación --- (1, 22, 28).

obras:

estadística

Tabla 2.15  
Condiciones de Operación.

	Temperatura °F		Presión Psig
	Fondos	Domo	
Reactor de butadieno	1,300	450	10
Agotador-Absorbedor	220	285	2
Absorbedor	140	143	100

Tabla 2.16  
Catalizador Shell - 205

Conversión:	26-28 % mol
Selectividad:	73-75 % mol
Espacio-Velocidad:	500 V/V/H
Temperatura:	1150-1250 °F
Presión:	Arriba del lecho 7-11 psig
	Abajo del lecho 2-4 psig
	P parcial dentro del reactor 60-80 mm Hg
Vapor/buteno:	8:1 volumen de gas
Regeneración:	Con vapor, aprox. una hora cada 24 hrs. de operación.

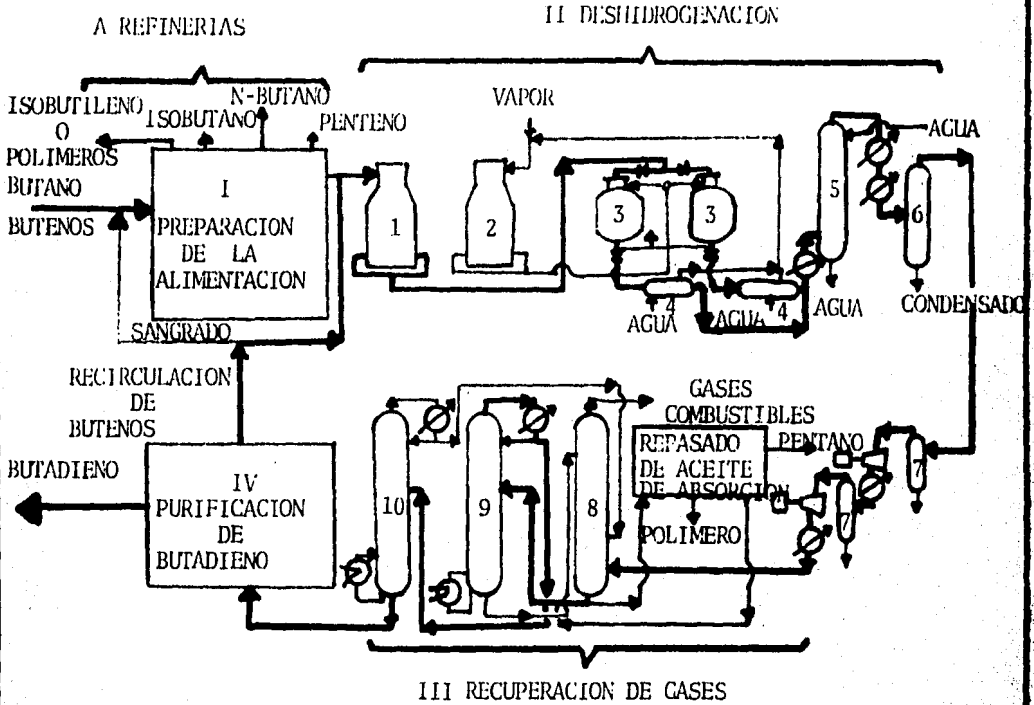
Tabla 2.17  
Rendimientos obtenidos para el proceso Shell (% en peso)

	Alimentación	Productos
N-butenos	80.0	60.0
Butadieno	2.0	16.4
Otros C <sub>4</sub> 'S	18.0	16.0
Polímero		1.0
Gas y coque		6.6



FIGURA 2.11

PROCESO SHELL



- 1 CALENTADOR DE BUTILENOS
- 2 SOBRECALIENTADOR DE VAPOR
- 3 REACTORES
- 4 CALDERA DE CALOR RESIDUAL
- 5 TORRE DE APAGADO CON AGUA
- 6 SEPARADOR DE VAPOR
- 7 TANQUES AMORTIGUADORES
- 8 ABSORBEDOR
- 9 AGOTADOR
- 10 DESPROPANIZADOR

## 2.4 Procesos de Oxideshidrogenación.

La palabra oxideshidrogenación o simplemente oxidchidro es una contracción de "oxidative dehydrogenation".

Existen dos tipos de procesos de oxideshidrogenación:

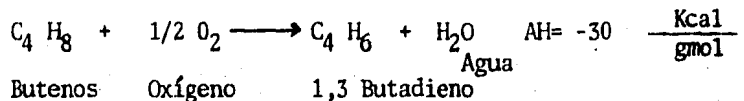
- 1) Aquellos que operan con los hidrocarburos, oxígeno y un catalizador, consisten en la separación de hidrógeno de un hidrocarburo por oxígeno, para formar agua y;
- 2) Aquellos que operan con halógenos (iodo, cloro o bromo) también - adicionando un catalizador, consisten en la separación del hidrógeno de un hidrocarburo por un halógeno para formar el halogenuro de hidrógeno correspondiente y posteriormente la regeneración del halógeno con oxígeno.

Los procesos del tipo 1 se tratarán a continuación.

### 2.4.1 Oxideshidrogenación con Oxígeno.

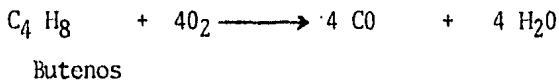
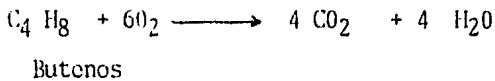
La oxideshidrogenación de butenos a butadieno se lleva a cabo en fase - vapor sobre un lecho catalítico. La reacción involucrada es irreversible, exotérmica (-52,000 BTU/lbmol ó -502 Kcal/Kg), produce grandes conversiones y rendimientos por paso a bajas temperaturas, donde no es un gran problema la formación de subproductos. Los calores de reacción de los tres isómeros del buteno, para la conversión a butadieno y a óxidos de carbono se presentan en la tabla 2.18.

La ecuación fundamental para la reacción de oxideshidrogenación de butenos es:

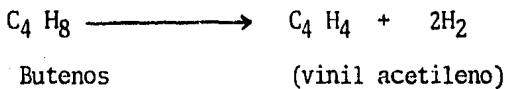
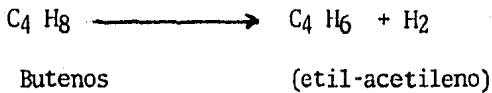
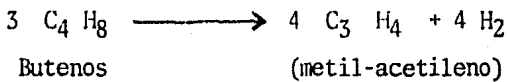


En el reactor también se desarrollan reacciones laterales como son:

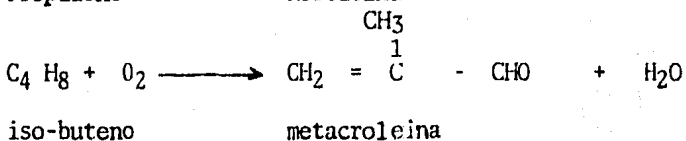
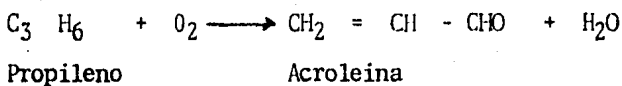
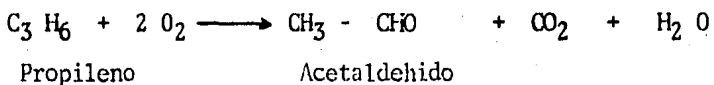
a) Combustión de Butenos

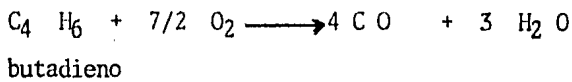
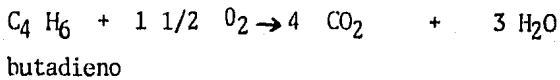
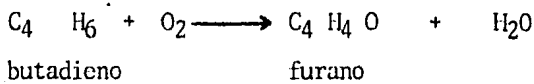
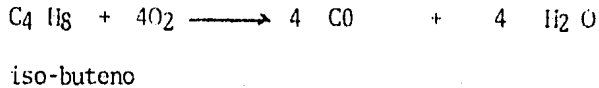
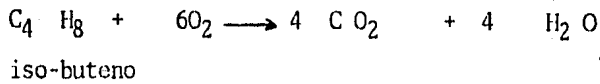


b) Formación de Acetilenos

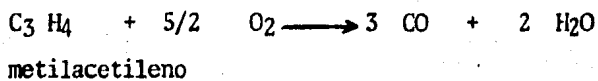
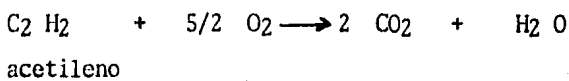
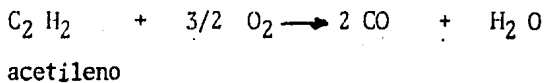
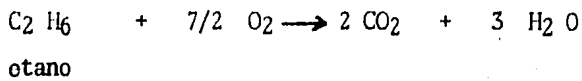
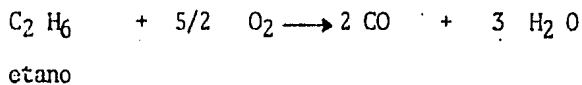
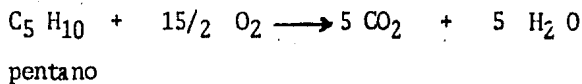


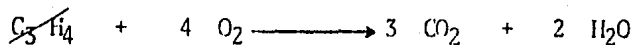
c) Formación de Compuestos Oxigenados.



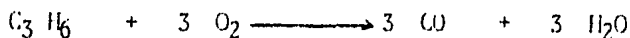


d) Combustión de otros Hidrocarburos.

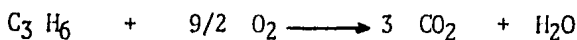




metil acetileno



propileno



propileno

Estas reacciones se llevan a cabo en mayor o menor grado dependiendo de la cantidad de la carga y del control de las variables del proceso.

Dos mecanismos se han sugerido para explicar la oxideshidrogenación, cuando no se emplean halógenos. El más aceptado dice, que la molécula del hidrocarburo es adsorbida en el catalizador. La reacción selectiva con oxígeno separa dos átomos de hidrógeno y produce una molécula de agua. La otra posibilidad es que el hidrocarburo sea adsorbido y entonces deshidrogenado catalíticamente. El hidrógeno liberado se junta entonces con el oxígeno para producir agua.

La pureza de la alimentación es importante, ya que la mayoría de las impurezas encontradas en la mezcla de butilenos son reactivas y consumen oxígeno en su conversión a compuestos oxigenados y óxidos de carbono. La impureza más problemática es el isobuteno, debido a que un 80% del isobuteno presente en la alimentación es convertido principalmente a productos de combustión. (29).

Existen tres procesos comerciales de oxideshidrogenación catalítica sin halógenos, para producir butadieno a partir de n-buteno, estos son:

Proceso Phillips      O-X-D

Proceso BP International

Proceso Petro-Tex OXO-D.

A continuación se da una descripción de cada uno de estos procesos.

Tabla 2.18 Calores de reacción a 430°C en cal/gmol de hidrocarburo reaccionado.

Reactantes	P R O D U C T O S		
	$C_4 H_6 + H_2O$	$4 CO_2 + 4 H_2O$	$4 CO + 4 H_2O$
1-Buteno	30,580	607,430	336,169
Cis- 2-Buteno	28,339	605,184	333,928
Trans-2-Buteno	27,867	604,717	333,461

#### 2.4.1.1 Proceso Phillips O-X-D

Este proceso está licenciado por Phillips Petroleum Company y es un proceso de oxideshidrogenación, que convierte catalíticamente los n-butenos a butadieno.

A continuación se da una descripción del proceso el cual se lleva a cabo de acuerdo con el diagrama mostrado en la figura 2.12

Una corriente típica de alimentación contiene en peso 90% de n-butenos, 5% de butanos, 1% de butadieno, 2% de hidrocarburos  $C_5$  y mayores, y pequeñas cantidades de hidrocarburos  $C_3$ , isobuteno y acetilenos.

La corriente de aire es comprimida y mezclada con la corriente de vapor. Esta mezcla es calentada en un horno mezclada con la corriente de alimentación de butenos y posteriormente pasada sobre un catalizador, oxideshidrogenante, en un reactor continuo de lecho fijo a una temperatura de 900-1100°F. Los vapores de butenos entran a 450°F a la sección de la mezcla para prevenir la desintegración. El vapor y el aire hacen posible la regeneración continua del catalizador en el lugar de reacción. El vapor además sirve como un medio para controlar la temperatura del reactor ya que absorbe el calor liberado por pequeñas cantidades de hidrocarburos oxidados. También, el vapor tiene un efecto benéfico en la selectividad de buteno a butadieno.

El calor es recuperado de la corriente de efluente del reactor y usado para generar el vapor de proceso. Después de la recuperación de calor el efluente del reactor es apagado, enfriado, lavado y pasado a un absorbedor con aceite donde se recuperan los hidrocarburos  $C_4$ . El aceite es separado en un agotador con vapor y el butadieno crudo es transferido a la etapa final de purificación.

Los butenos no convertidos se separan en la unidad de recuperación y puri

ficación y recirculados a la unidad de oxideshidrogenación.

No se usa compresor para el gas desintegrado. La eliminación del compresor del efluente, reduce la inversión e incrementa la operabilidad y el factor de servicio del proceso.

El rendimiento de butadieno en la planta piloto fué de 70%, cuando la conversión estaba entre 75-80%, la selectividad a butadieno fue de ---- 88-92%.

La alta conversión y selectividad del proceso, da una corriente rica en butadieno, que contiene cerca del 67% en peso de butadieno. Esto reduce el equipo y los costos de operación requeridos, para dar un producto de alta pureza.

En el proceso se producen pequeñas cantidades de un gran número de compuestos oxigenados simultáneamente con butadieno. Estos compuestos son concentrados y llevados a una planta de tratamiento de desechos.

El consumo de servicios auxiliares varía de acuerdo con la disponibilidad de vapor sobrecalentado de alta presión (ver tabla 2.19). Se necesita un mínimo de energía eléctrica de 110 Kw-hr por tonelada de butadieno producido, cuando se dispone de vapor de 600 psia sobrecalentado a 200°F. Los requerimientos eléctricos aumentan a 490 Kw-hr por tonelada, cuando la operación se lleva a cabo usando vapor saturado de 250 psig.

A partir de datos experimentales han sido desarrolladas una ecuaciones. - Estas ecuaciones (ver tabla 2.20) relacionan la conversión de buteno en fase gaseosa, la selectividad a butadieno, la concentración de oxígeno en el efluente y la AT en el reactor con las variables independientes: tiempo de residencia, temperatura del efluente del reactor, relación molar vapor/buteno y la relación molar oxígeno/buteno.



Las ecuaciones sirven para estimar (interpolar) los niveles de funcionamiento del catalizador entre los límites de variables probadas, pero no pueden usarse para extrapolar valores fuera de los datos reunidos. Se pueden usar para evaluaciones del proyecto, estudios de diseño y para guiar la planta hacia condiciones óptimas de operación. En la figura 2.13 se muestran los valores calculados por medio de las ecuaciones de conversión y selectividad en fase gaseosa, a varios tiempos de residencia y las relaciones apropiadas de vapor/buteno de 27.5, 30.0 y 32.5. La temperatura del efluente del reactor y la concentración de oxígeno en el efluente fueron respectivamente de 1125°F y 7.5% en todos los casos. Aquí se ve que: (1) altas relaciones de vapor y tiempos cortos de residencia, favorecen mayores selectividades de butadieno, (2) el tiempo de residencia ejerce una fuerte influencia en la conversión de buteno y (3) altas relaciones de vapor, favorecen altas conversiones de buteno, a -- tiempos constantes de residencia.

En la escala investigada, se encontró que el tiempo de residencia y la temperatura del efluente del reactor ejercen fuertes efectos en la conversión de butenos; mientras que las relaciones oxígeno/buteno y vapor/buteno eran menos importantes.

En la tabla 2.21 se presenta una composición típica de la alimentación y del producto. (30,31).

Tabla 2.19

Consumo de servicios Auxiliares para el proceso Phillips .

Por Tonelada de Butadieno Producido.	<u>I+</u>	<u>II†</u>
Vapor (42 KG/cm <sup>2</sup> , 94°C, sobrecalentado) Kg	10885	0
Vapor (18 kg/cm <sup>2</sup> saturado) Kg	1769	14742
Vapor (3.5 Kg/cm <sup>2</sup> saturado) Kg	(1134) *	1179
Condensado recuperado, Kg	14061	14061
Electricidad, Kw-hr	110	490
Combustible MM Kcal	9.5	9.5
Agua de enfriamiento, l/seg		
-7°C	65	63
-1°C	19	19
TOTAL	82	82

+ Caso I Requerimiento mínimo de electricidad, cuando hay disponibilidad de vapor sobrecalentado de alta presión.

† Caso II Sin disponibilidad de vapor sobrecalentado de alta presión

\* Exceso.

Tabla 2.20

Correlaciones

- (1) Conversión de buteno (fase gas)  
$$\% = -212.36 + \frac{1.001}{0.0166-0.0107A} + 0.504 B + 0.193 C - \frac{16.55}{D}$$
- (2) Selectividad de butadieno (fase gas)  
$$\% = 116.9 - 15.01 A + 0.126 B - 0.0192 C + 0.543 D$$
- (3) Concentración de Oxígeno en el efluente  
$$\% \text{ mol} = 45.24 + \frac{2.30}{A} + \frac{1.24}{0.0855 + 0.0006 B} - 0.041C - \frac{11.32}{D}$$
- (4)  $\Delta T$  del reactor  
$$^{\circ}\text{F} = 461.6 + 192.4 A - 2.777 B + 0.5878 C + 14.99 D.$$

Donde:

- A = Tiempo de residencia en segundos.  
B = Relación molar vapor/buteno.  
C = Temperatura del efluente del reactor  $^{\circ}\text{F}$ .  
D = Relación molar oxígeno/buteno.

Estas ecuaciones son válidas solo para la siguiente escala de valores:

Temperatura del efluente	1050-1150 $^{\circ}\text{F}$
Tiempo de Residencia	0.25-0.50 seg.
Vapor/buteno	30-50
Oxígeno/buteno	0.9-1.20
Oxígeno remanente	5.1-12%
Conversión de buteno (fase gas)	61.6-89.6%
Selectividad de butadieno (fase gas)	92.7-97.7%
$\Delta T$ del reactor	128-200 $^{\circ}\text{F}$

Tabla 2.21

Composición de la alimentación y el producto.

Hidrocarburos C <sub>3</sub>	(% en peso)	
	Alimentación	Efluente de Butadieno crudo
Butanos	5.4	5.4
Isobuteno	0.5	0.1
n-Butenos	90.5	20.0
Butadieno	1.0	63.0
Pentanos	2.0	4.0
Acetilenos	0.1	0.15

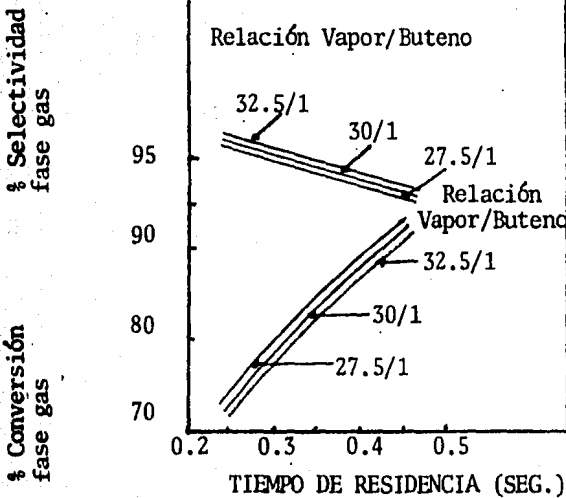
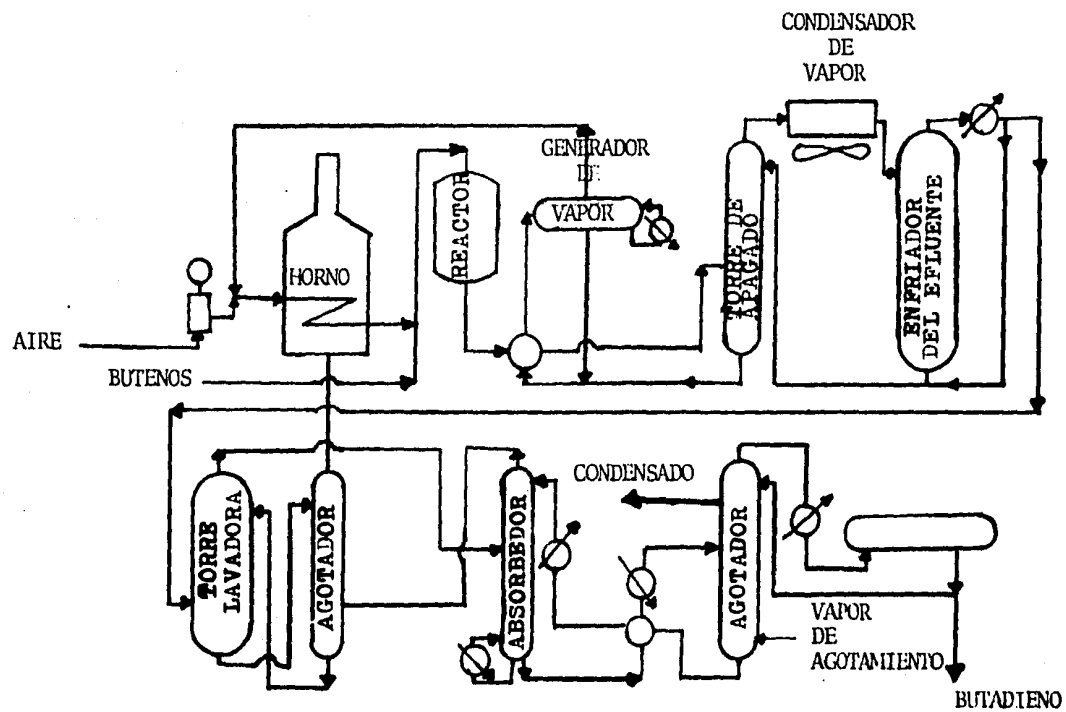


Figura 2.13

Efecto del tiempo de residencia en la conversión y la selectividad en fase gas a una temperatura de 607°C y una concentración de O<sub>2</sub> en el efluente de 7.5% a varias relaciones vapor/butenos.

FIGURA 2.12

PROCESO PHILLIPS O-X-D



### 2.4.1.2 Proceso British Petroleum

Este proceso fué desarrollado por Distillers Co. Ltd. y es licenciado por British Petroleum Chemical International Limited y es un proceso de oxideshidrogenación que convierte catalíticamente los n-butenos a butadieno.

A continuación se da una descripción del proceso el cual se lleva a cabo de acuerdo con el diagrama mostrado en la figura 2.14.

Este proceso fué desarrollado en una planta piloto e involucra las siguientes etapas; una etapa de reacción, varias etapas de recuperación y finalmente una etapa de extracción con disolventes (la cual se trata en la siguiente sección).

El proceso puede usar una alimentación de n-butenos mezclados, obtenidos en una unidad de desintegración (después de quitarle isobuteno y butadieno) pero también puede usarse en combinación con una unidad Houdry basada en butano, donde las condiciones hayan sido modificadas para dar el máximo rendimiento de butenos en lugar de maximizar el contenido de butadieno. Un análisis típico de una corriente de alimentación está mostrado en la tabla 2.22. Las cantidades apreciables de butanos son inertes en las condiciones de operación.

Una composición típica de la alimentación al reactor puede ser:

Hidrocarburos C <sub>4</sub> (aprox. 80% de n-butenos).....	13% en mol
Aire.....	60% en mol
Vapor de Agua .....	27% en mol

Esta mezcla es pasada a través de un intercambiador de calor, que cambia calor con el producto, a un reactor multitubular que contiene un lecho fijo con gránulos de un catalizador, el cual está basado en óxidos de estaño y antimonio. En el catalizador el 1-buteno exhibe la velocidad

de reacción mas rápida. Como una etapa preliminar en la reacción total a butadieno, probablemente el 2-buteno forma un intermediario alílico en la superficie del catalizador a una menor velocidad que el isómero 1-buteno.

Debido a que la reacción es exotérmica, el calor generado es quitado por transferencia de calor con una sal fundida y usado para generar el vapor de proceso. En la tabla 2.23 se muestran las condiciones de operación. - El rendimiento a butadieno varía entre 50 y 60%.

Durante la reacción se deposita carbón sobre el catalizador, para lo cual es necesario regenerar la actividad del catalizador separando estos depósitos. Esto se hace en el sitio de reacción, oxidando controladamente -- con aire el carbón, para restablecer la actividad del catalizador. La vida del catalizador es de varios miles de horas.

El producto gaseoso del reactor es enfriado a una temperatura superior a su punto de rocío, en calderas de calor residual y antes de la compresión, los solubles en agua se separan en el sistema de apagado y absorción. La concentración de carbonilos en la corriente gaseosa es reducida a menos - de 20 ppm. Esto es para minimizar los posibles problemas de polimerización, que pudieran haber surgido en el sistema de recuperación.

Además de los óxidos de carbono, los principales subproductos de la reacción son: furano, acetilenos y compuestos carbonilos, Los carbonilos son: acetaldehido, acroleina, metacroleina y formaldehido. Los rendimientos de estos subproductos varían de acuerdo a la alimentación. El isobuteno es - oxidado sobre el catalizador y los rendimientos de 50% de metacroleina - pueden ser atribuidos a la presencia de esta olefina en la mezcla de alimentación.

Un lavado con un hidrocarburo aromático bajo presión recupera un 99.5% de los hidrocarburos C<sub>4</sub> y los separa de los inertes. Desgasificando el disol

vente antes de la columna de agotamiento, se reduce la cantidad de inertes en la unidad de purificación. Estos inertes desgasificados contienen una alta proporción de impurezas de acetilenos  $C_2$ . Se utiliza vapor vivo para liberar todos los hidrocarburos  $C_4$ , como una corriente de vapor a la columna despuntadora, Esta columna sirve para separar furano, hidrocarburos  $C_5$  y otros superiores por los fondos. La corriente de butadieno --crudo se manda a la sección de recuperación y purificación de butadieno para producir un butadieno practicamente puro. Un análisis de esta corriente se muestra en la figura 2.22

La planta en general puede ser construída de acero templado, en sus secciones de reacción, recuperación y purificación.

Los problemas de polimerización debido a la presencia de oxígeno en el sistema de recuperación son mínimos.

En la tabla 2.24 se muestra el consumo de servicios auxiliares por kilogramo de butadieno producido. Si la alimentación contiene una alta proporción de butenos, puede ser posible la recirculación. (32,33)



Tabla 2.23

Condiciones de Operación.

Condiciones de Reacción:

Temperatura, °C	400-450
Presión Kg/cm <sup>2</sup>	0-0.7
Espacio tiempo velocidad, h-1	900-1500

Composición de la alimentación:

Relación butenos/oxígeno	1:1
Vapor de dilución	2-4 volúmenes (N <sub>2</sub> restante)

Resultados:

Rendimiento por paso %	55-70
Selectividad %	> 80

Contenido de butadieno en los hidrocarburos recuperados (% peso)	55
--	----

Tabla 2.22

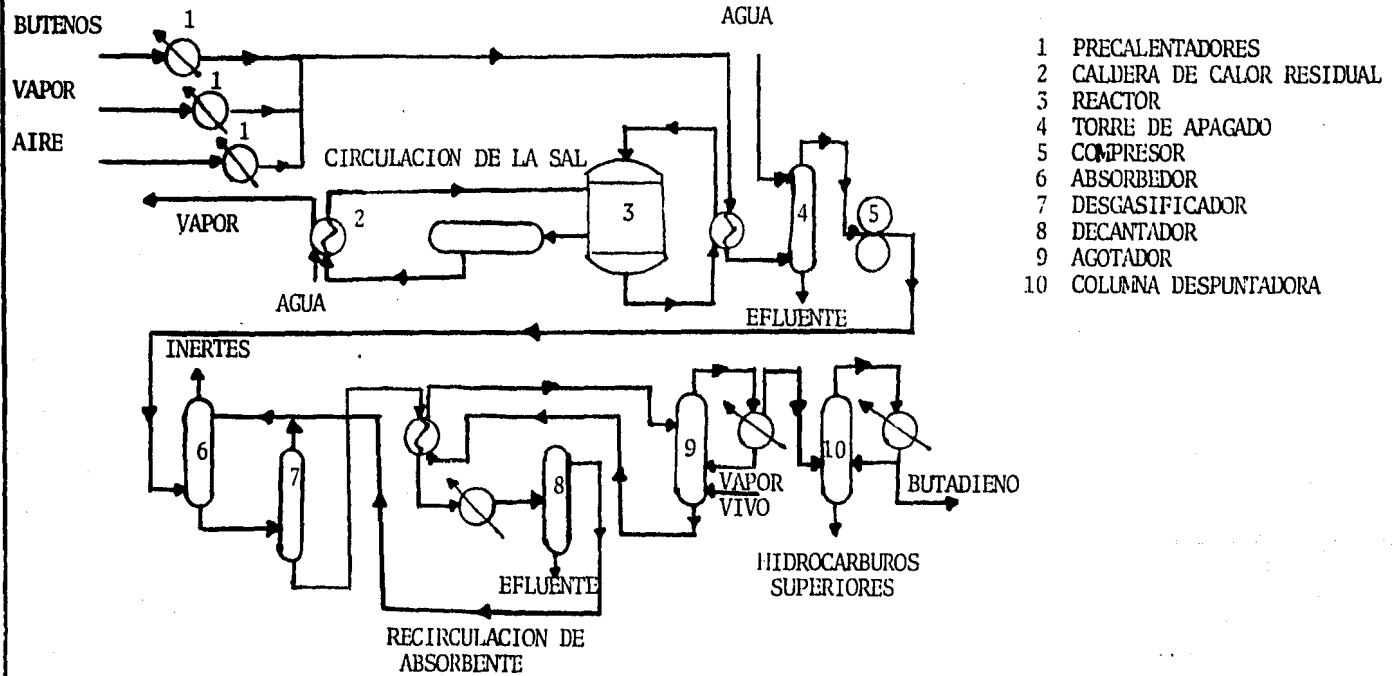
Análisis típico de la alimentación y de la composición de la corriente de hidrocarburos.

Composición de la corriente

Propano/propileno	0.8	Isobutano	3.0
Iso-butano	2.4	n-Buteno	13.5
N-Butano	11.8	1-Buteno	} 29.5
1-Buteno	43.5	2-Buteno	
2-Buteno	36.0	1,3 Butadieno	53.8
Iso-Buteno	1.1	Pentenos	0.12
1,3 Butadieno	3.1	Furano	0.15
Pentenos	1.1	Acetilenos	0.046

FIGURA 2.14

PROCESO BRITISH PETROLEUM



- 1 PRECALENTADORES
- 2 CALDERA DE CALOR RESIDUAL
- 3 REACTOR
- 4 TORRE DE APAGADO
- 5 COMPRESOR
- 6 ABSORBEDOR
- 7 DESGASIFICADOR
- 8 DECANTADOR
- 9 AGOTADOR
- 10 COLUMNA DESPUNTADORA

### 2.4.1.3 Proceso Petro-Tex OXO-D

Este proceso está licenciado por Petro-Tex Chemical Corporation y es un proceso de oxideshidrogenación que convierte catalíticamente los n-butenos a butadieno. A continuación se da una descripción del proceso, el cual se lleva a cabo de acuerdo con el diagrama mostrado en la figura - 2.15.

La planta consta de las siguientes etapas: reacción, apagado, lavado y agotamiento de aldehidos, absorción y agotamiento de butenos y recuperación del aceite absorbente.

La alimentación de butenos proveniente de la sección de extracción de butenos se alimenta a un precalentador, donde se vaporiza a  $31^{\circ}\text{C}$  y  $2.1 \text{ -- Kg/cm}^2$  al intercambiar calor con la corriente de fondos de la torre de apagado. Los vapores precalentados se envían a la sección de convección del horno, donde se incrementa su temperatura a  $188^{\circ}\text{C}$  para mezclarse con vapor de dilución. El vapor que se usa como dilución proviene principalmente de la corriente de vapor generada en el proceso, la cual se mezcla con vapor proveniente de límites de batería, ésta mezcla se alimenta a la zona de radiación del horno, donde se calienta hasta  $452^{\circ}\text{C}$ . El oxígeno puede obtenerse del aire, pero también puede usarse oxígeno puro o una mezcla de aire-oxígeno. Cuando se usa oxígeno puro se requiere adicionar vapor, para compensar la capacidad calorífica del nitrógeno separado. El oxígeno se suministra mediante los compresores, éste se mezcla con la corriente de butenos y de vapor.

La mezcla butenos-vapor-aire se alimenta al reactor adiabático de lecho fijo, conteniendo un catalizador heterogéneo autoregenerativo a  $343^{\circ}\text{C}$  y  $0.7 \text{ Kg/cm}^2$ . El efluente del reactor sale a  $593^{\circ}\text{C}$  y con un máximo de --  $0.2\%$  en mol de oxígeno. Es necesario controlar la temperatura de salida del reactor para proteger al catalizador de la desactivación y reducir las reacciones laterales.

El calor del efluente se utiliza para generar parte del vapor de dilución en la caldera de calor residual, en donde se enfría con agua hasta 193°C y 0.3 Kg/cm<sup>2</sup>.

El efluente del reactor consiste de: acetilenos (principalmente vinilacetileno y metilacetileno) y productos oxigenados como acroleína, furano, acetaldehído y formaldehído.

El efluente una vez enfriado, se alimenta al fondo de la torre de apagado donde disminuye su temperatura a 46.5°C y se condensa el vapor de dilución, al entrar en contacto con la corriente de agua fría.

La corriente de fondos está formada por agua de apagado y el condensado del vapor de dilución. El 10% de esta corriente se recircula al precalentador de butenos y el 90% se recircula, previo enfriamiento a la torre de apagado.

La corriente que sale por la parte media de la torre de apagado se divide en dos, una parte va a la torre lavadora de aldehídos y la otra a la torre agotadora de aldehídos. Los gases de la torre de apagado que salen por el domo se mezclan con los gases de la torre desgasificadora; se comprimen en un compresor tipo tornillo y se mandan a los fondos de la torre lavadora de aldehídos. Este compresor cuenta con un control de presión a la succión del mismo, que ajusta la velocidad de su accionador, para mantener una presión constante en la succión del mismo y de este modo controlar la presión en el sistema de reacción.

La torre lavadora de aldehídos elimina por absorción con agua los aldehídos, carbonilos y suproductos de la reacción. La corriente de descarga del compresor de butenos se pone en contacto a contracorriente con agua de proceso, la cual se alimenta por la parte superior de la torre, para eliminar los aldehídos y carbonilos contenidos en la corriente gaseosa. La torre opera a 38°C y 10.6 Kg/cm<sup>2</sup> en el domo y 66°C y 11.0 Kg/cm<sup>2</sup> en el fondo. La corriente de fondos de esta torre, constituida por agua y los aldehídos y carbonilos absorbidos, se enfría y se recircula a la torre.

Una corriente lateral de la torre lavadora de aldehidos se mezcla con la corriente de fondos de la misma y se alimenta a la torre agotadora de aldehidos. Esta torre elimina los carbonilos contenidos en la corriente de condensado. El condensado tratado se utiliza para generar vapor y para reposición del agua de enfriamiento.

La corriente gaseosa fría y libre de aldehidos conteniendo butadieno, butenos, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y oxígeno, sale por el domo de la torre lavadora de aldehidos y se alimenta al fondo de la torre absorbadora de butenos.

En la torre absorbadora de butenos, se alimenta por la parte superior una corriente de aceite absorbente pobre, con el fin de absorber los hidrocarburos, separándolos de los gases inertes y del oxígeno residual. El aceite rico desciende al fondo y se envía previo enfriamiento a la torre desgasificadora. Esta torre opera en el fondo a  $55^{\circ}\text{C}$  y  $10.6 \text{ Kg/cm}^2$  y en el domo a  $40^{\circ}\text{C}$  y  $10.2 \text{ Kg/cm}^2$ .

La corriente de domos de la torre absorbadora de butenos, constituida por nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y pequeñas cantidades de aceite absorbente y butenos, se envía a la sección de recuperación de aceite.

La torre desgasificadora tiene como función eliminar el gas residual de la corriente de aceite rico. Esta torre opera en el domo a  $41^{\circ}\text{C}$  y  $3.2 \text{ Kg/cm}^2$  y en el fondo a  $82^{\circ}\text{C}$  y  $3.3 \text{ Kg/cm}^2$ . La corriente del domo se envía al compresor de butenos. La corriente de fondos se envía a la torre agotadora de butenos.

La torre agotadora de butenos separa el butadieno crudo y demás hidrocarburos, del aceite rico por el domo de la misma. Esta torre opera en el domo a  $42^{\circ}\text{C}$  y  $3.5 \text{ Kg/cm}^2$  y en el fondo a  $141^{\circ}\text{C}$  y  $3.8 \text{ Kg/cm}^2$ . La corriente de domos de esta torre se condensa y se divide en dos, una de ellas se recircula a la torre y la otra se envía a la sección de extracción de bu-

tadieno. En la corriente de recirculación se inyecta un inhibidor para evitar el ensuciamiento en el domo de la columna, por la presencia de polímeros; asimismo se inyecta terbutilcatecol para absorber trazas de oxígeno, con objeto de impedir la formación de peróxidos. La corriente de fondos de esta torre conteniendo aceite pobre, se mezcla con la corriente de aceite rectificado de la torre repasadora de aceite de absorción. Esta corriente intercambia calor con la corriente proveniente de la torre desgasificadora. El 5% de esta corriente se alimenta a la torre repasadora de aceite de absorción y el resto se envía previo enfriamiento a la torre absorbadora de butenos. La torre repasadora de aceite de absorción opera en el domo a  $130^{\circ}\text{C}$  y  $0.3 \text{ Kg/cm}^2$  en tanto que el domo opera a  $148^{\circ}\text{C}$  y  $0.4 \text{ Kg/cm}^2$ . Esta torre tiene como función eliminar los dímeros de butadieno, que pudieron haberse formado separándolos del aceite de absorción. Los vapores del domo, constituidos por aceite de absorción, se condensan. Parte de este condensado se recircula, en tanto que el resto se envía para mezclarse con el aceite de fondos de la torre agotadora de butenos. Parte de la corriente de fondos constituida por hidrocarburos pesados se recircula a través del rehervidor, en tanto que la otra parte sale como producto de fondos a almacenamiento.

Las principales variables en este proceso son: relación oxígeno/buteno, relación vapor/buteno, temperatura interna, espacio velocidad y presión.

En la tabla 2.25 se presenta una composición típica de la alimentación y del efluente recuperado.

Tabla 2.24

Consumo de Servicios Auxiliares

(Unidades por Kg de butadieno)

	Sin recirculación	Con recirculación
Vapor (kg)	nada	0.4
Electricidad (Kw-h)	0.70	0.81
Agua de enfriamiento y de proceso (l)	83	114

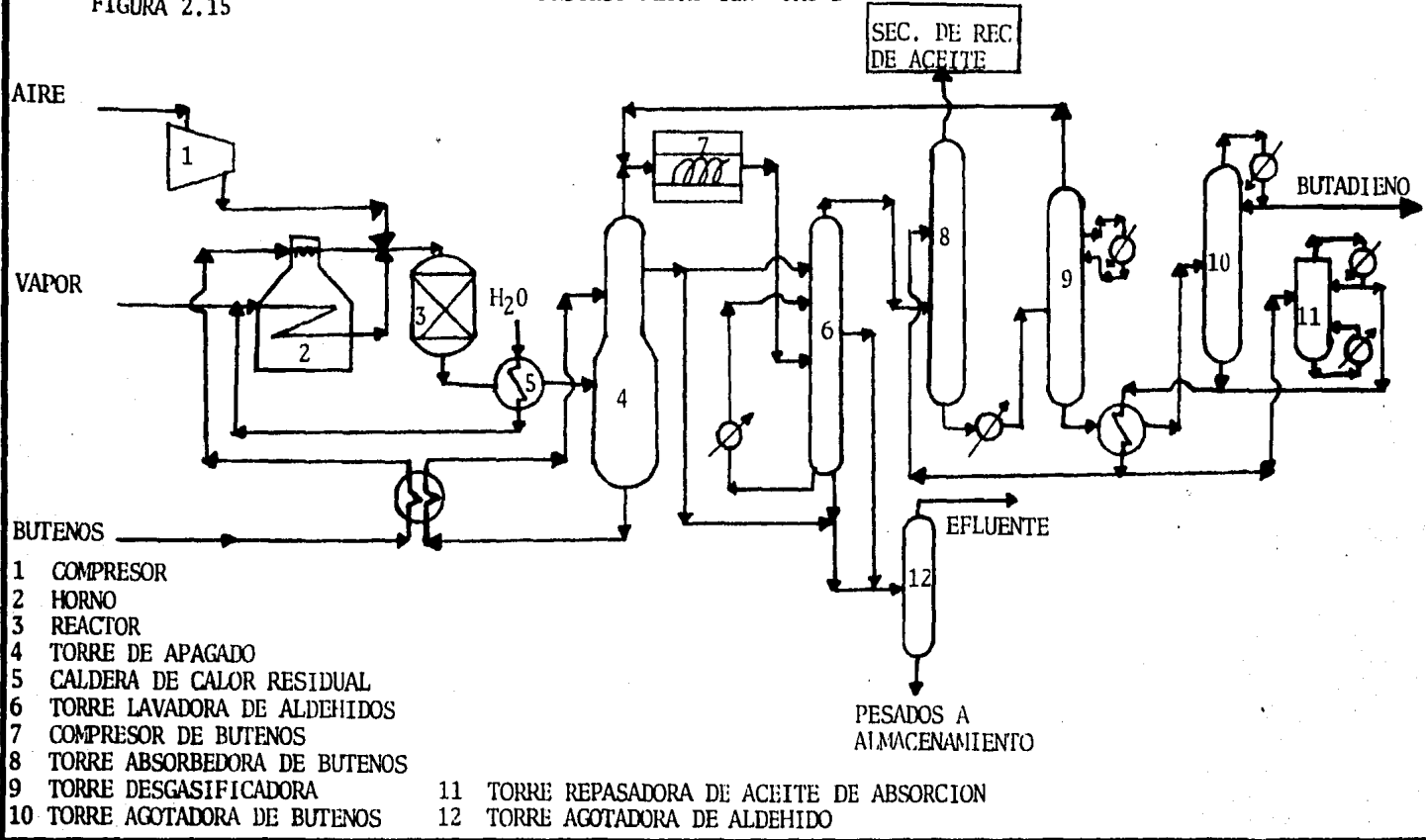
Tabla 2.25

Composición de la alimentación y del efluente

Componente	Alimentación	Efluente
	% mol	% en mol
CH <sub>4</sub>	0	0.03
CO	0	1.34
Hidrocarburos C <sub>2</sub>	0	0.12
CO <sub>2</sub>	0	10.89
Hidrocarburos C <sub>3</sub>	0	0.18
n-Butano	4.75	4.09
Neo-pentano	0.52	0.61
1-Buteno	0	1.26
Trans-2-Buteno	52.02	14.91
Cis-2 Buteno	42.49	7.84
Butadieno	0.23	57.9
Vinilacetileno	0	0.20
Acetaldehido	0	0.12
Furano	0	0.22
Acroleina	0	0.09
Formaldehido	0	0.20

FIGURA 2.15

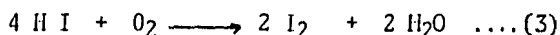
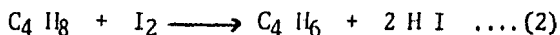
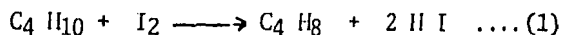
PROCESO PETRO-TEX OXO-D





## 2.4.2 Oxideshidrogenación con Halógenos.

El proceso de oxideshidrogenación con halógenos, se basa en las reacciones representadas por las ecuaciones:



De los halógenos el yodo es el único en que es muy pequeña la cantidad de productos de sustitución formados bajo las condiciones de operación.

Mientras la reacción (1) puede proceder hasta la terminación con un pequeño exceso de yodo, la reacción (2) está limitada por el equilibrio y normalmente requiere un gran exceso de yodo. Estas observaciones se refieren principalmente a procesos en fase vapor, sin catalizadores sólidos, en los cuales aire y oxígeno se introducen en varios puntos del reactor.

Cuando un halógeno se adiciona en el proceso, el mecanismo asumido es que, el halógeno sustrae el hidrógeno para formar un doble enlace generando un halogenuro de hidrógeno. El halogenuro es oxidado en una segunda reacción, para regenerar el halógeno y formar agua. El oxígeno aparentemente reacciona con el halogenuro de hidrógeno más rápido que con los hidrocarburos, regenerándose algo del yodo en el sitio de reacción.

Por ejemplo, al hacer butadieno a partir de butano con adición de yodo, el yodo selectivamente extrae cuatro átomos de hidrógeno para formar ácido yodhídrico y butadieno. El HI es entonces convertido por el oxígeno en yodo y agua (ec. 3). Esta regeneración interna de yodo en el reactor mejora los rendimientos de butadieno y reduce la relación de yodo, relativa a los hidrocarburos requeridos para ser alimentados al reactor.

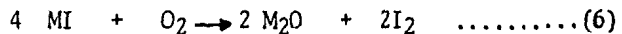
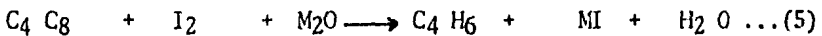
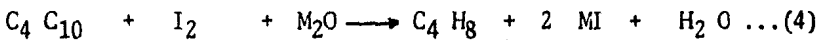
Debido a que las reacciones (1) y (2) son endotérmicas y la reacción (3)

exotérmica, el uso de oxígeno permite operar el reactor adiabáticamente sin tener que quitar o suministrar calor a través de las paredes del reactor.

El efluente gaseoso del reactor, compuesto de butadieno, butenos, III, I<sub>2</sub> y vapor de agua, es apagado en una solución acuosa de III para enfriar los gases y separar el yodo y el HI de la fase acuosa. La última parte es la recuperación del yodo del HI, la cual es costosa por la gran cantidad de yodo que tiene que ser recuperada y recirculada.

Para evitar esto, la Shell Development Co., desarrolló el uso de un -- aceptor de HI, el cual reacciona con una ligadura del III formado en la reacción de deshidrogenación y de éste el yodo puede ser regenerado por aire u oxígeno.

Algunos óxidos metálicos e hidróxidos pueden usarse como aceptores de HI. Escribiendo el metal (monovalente) como M, la reacción completa es:



El uso de un aceptor de HI tiene las siguientes ventajas:

- Separar el HI de la mezcla gaseosa de reacción, tan rápido como es formado, el equilibrio mostrado en las ecuaciones (1) y (2) es desplazado al lado derecho; de tal manera que en principio sólo deben usarse cantidades estequiométricas de yodo.
  
- Al regenerar el aceptor en una zona caliente integrada en el reactor, los vapores de yodo y el aceptor regenerado pueden reaccionar en una operación cíclica con nuevos hidrocarburos, sin enfriamiento o abandono del sistema caliente: reactor-regenerador (29).

#### 2.4.2.1 Proceso IDAS.

Este proceso está licenciado por Shell Development Company y es un proceso de oxideshidrogenación con halógenos que convierte catalíticamente el n-buteno a butadieno. Shell construyó en Francia una planta piloto con este proceso en 1964. A continuación se da una descripción del proceso, el cual se lleva a cabo de acuerdo con el diagrama mostrado en la figura 2.16

La Shell adoptó un reactor de transporte en fase sólida diluída o reactor de tubo ascendente y usó un ingenioso método para separar las trazas de iodo y HI de los gases separados, que dejan el reactor para recircular al sistema de reacción.

El aire es introducido por la base a un reactor vertical de tubo ascendente R.1, el cual consiste de una zona inferior de regeneración R.1.A y una zona superior de reacción R.1.B. El aceptor gastado, que es una mezcla de óxidos de calcio, magnesio y potasio; el cual está soportado en un inerte como alfa y gamma alúmina, también entra por la base del reactor por medio de una válvula especial de control de la tolva V.1, donde se mantiene en estado fluidizado por una pequeña corriente de nitrógeno admitida por la base de la tolva. El sólido entra al reactor a una temperatura de ----- 450-550°C.

En la zona de regeneración R.1.A, los depósitos de carbón son oxidados a CO<sub>2</sub> y CO y el iodo es liberado con la producción del óxido aceptor, de acuerdo con la ecuación (6). La reacción es exotérmica, pero el incremento de temperatura es pequeño (amortiguado por la capacidad calorífica del sólido circulante).

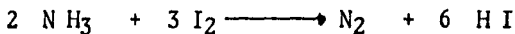
El butano es admitido en un punto intermedio del reactor, en el tope de la zona de regeneración R.1.A y mezclado con los gases (N<sub>2</sub>, vapores de iodo y óxidos de carbono) y con sólidos finamente divididos. El butano --

reacciona con el yodo en la zona de reacción R.1.B. formando buteno y butadieno continuamente junto con HI de acuerdo a las ecuaciones (1) y (2).

El HI formado, se separa de la fase gaseosa al reaccionar con el óxido aceptor de acuerdo a las ecuaciones (4) y (5), esto permite que casi todo el yodo presente reaccione. La mezcla gaseosa y el sólido finamente dividido son separados en el primer ciclón S-1, y los sólidos regresan a la tolva V.1. El calor generado en el reactor se separa del sólido -- circulante en unos tubos de intercambio de calor de la tolva V.1, el calor generado se usa en otra parte del proceso.

Los gases dejan el primer ciclón S.1 a una temperatura de 500-550°C, con teniendo pequeñas cantidades de yodo sin reaccionar, HI y los sólidos que no pudieron ser separados.

Una pequeña corriente de amoníaco gaseoso, mayor que la necesaria para reaccionar con el yodo, es inyectada al gas que sale por el domo del ciclón S.1. A esas temperaturas el I<sub>2</sub> se reduce a HI y se libera nitrógeno.



Los gases pasan a través de los ciclones secundarios S.2 para separar el resto de los sólidos, los cuales regresan a la tolva V.1. Se inyecta agua a los gases calientes en la zona de apagado M.1, donde los gases son enfriados a una temperatura de 90-110°C por evaporación del volumen de agua inyectado. Se utiliza un exceso de agua, para disolver el ioduro de amonio formado por la combinación de NH<sub>3</sub> y HI durante el apagado. La solución resultante se separa de la mezcla gaseosa y del vapor de agua en el separador S.3 y después se recirculan con el aceptor fluidizado en la tolva V.1. Aquí se evapora el agua presente en la solución y el NH<sub>4</sub>I es también evaporado y disociado en NH<sub>3</sub> y HI. El amoníaco abandona la tolva jun

to con el vapor de agua y el nitrógeno, pasando por el sistema de ciclones, mientras que la mayor parte del HI liberado reacciona con el óxido aceptor en la tolva, de aquí regresa a la base del reactor.

La mayor parte del iodo circula en el sistema caliente de reacción, que comprende el reactor de tubo ascendente (R.1.A) y R.1.B), el sistema de ciclones S.1 y S.2 y la tolva fluidizada V.1. Pequeñas cantidades de HI y I<sub>2</sub> reaccionan con NH<sub>3</sub> y son atrapadas como solución de NH<sub>4</sub>I en el separador de gas-líquido S.3 y recirculados al sistema caliente de reacción.

Los ioduros orgánicos formados pueden ser separados por destilación fraccionada de los hidrocarburos C<sub>4</sub> y el iodo puede ser recuperado posteriormente.

Después de dejar el separador S.3 los gases son enfriados para condensar el agua. Los hidrocarburos C<sub>4</sub> tienen que ser separados del nitrógeno y de cantidades pequeñas de productos de desintegración (hidrocarburos C<sub>1</sub>- C<sub>3</sub>) formados. Después de lo cual, el butadieno puede ser separado por un proceso de extracción y los demás hidrocarburos son recirculados al reactor.

El sólido consiste de un 90% en peso de una alfa alúmina (soporte) y un 10% de un aceptor, consistente de una mezcla molar 6:1 de CaO y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Una composición típica del gas que deja el reactor esta dada en la tabla 2.26 y la composición de la corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub> una vez separada, se da en la tabla 2.27

Esto corresponde a una conversión de n-butano del 76% y un rendimiento de butadieno + buteno del butano convertido de 90.5%.

Las cantidades de iodo presentes como iodo libre, ioduro de hidrógeno y ioduros orgánicos en los gases que abandonan el reactor están dadas en la tabla 2.28

Para una planta productora de 40,000 ton/año de butadieno, a partir de n-butano, se convierten 5,400 ton/año de iodo a ioduros metálicos.

Tabla 2.26

Composición del gas que deja el reactor en el proceso IDAS

	% en volumen
Nitrógeno y Argón	78.2
Oxígeno	0.1
Iodo	0.1
Ioduro de Hidrógeno	0.36
Ioduros orgánicos	0.34
Monóxido de carbono	0.04
Dióxido de carbono	1.95
Metano	0.42
Etano + Etileno	0.72
Propano + propileno	0.55
n-butano	4.5
n-butenos	1.0
Butadieno	11.8

Tabla 2.27

Composición final de la corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub> en el proceso IDAS

	% en mol
n-butano	26.0
n-butenos	5.8
1,3-butadieno	68.2

Tabla 2.28

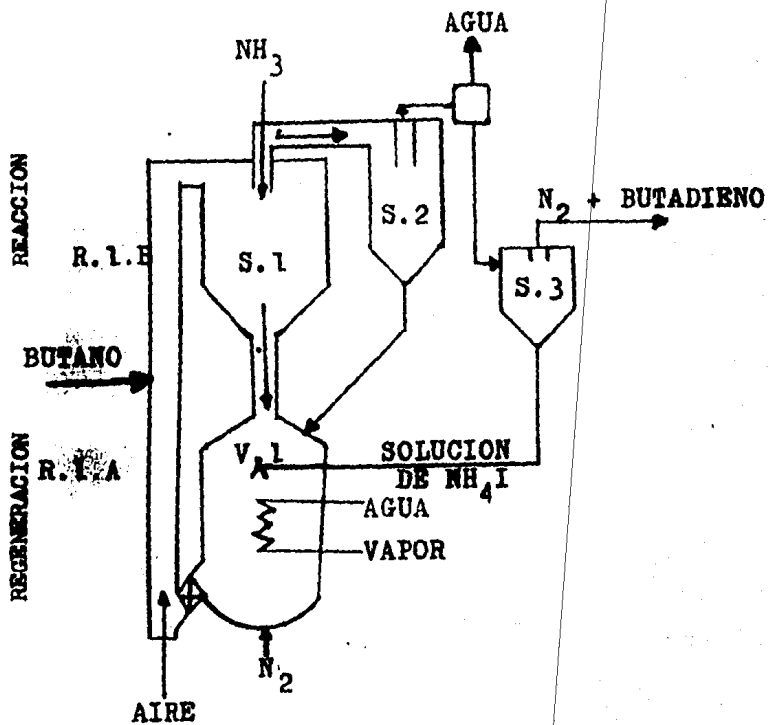
Toneladas de iodo por tonelada de butadieno que deja el reactor en el proceso IDAS.

Como Iodo libre	0.08
Como Ioduro de hidrógeno	0.14
Como Ioduro orgánico	0.135

(asumiendo 1 átomo de iodo por molécula)

FIGURA 2.16

PROCESO SHELL (IDAS)



### Procesos de Extracción.

Los procesos de extracción se utilizan para la preparación de la alimentación en los procesos de deshidrogenación y para la recuperación y purificación de butadieno en fracciones C<sub>4</sub> provenientes de operaciones de craqueo o de deshidrogenación catalítica de butanos o butenos principalmente.

La tabla 2.29 presenta la variación de las cantidades de butadieno en procesos de petróleo a altas temperaturas.

El contenido de butadieno en un corte C<sub>4</sub> en las plantas modernas de craqueo térmico de naftas está en escala de 40 a 50%, pero la cantidad de butadieno obtenida por pirólisis de nafta es pequeña, en relación a la cantidad de etileno producido (cerca del 4.5% en peso de la nafta es transformada a 1,3 butadieno). La relación exacta de etileno/butadieno depende de varios factores tales como: la severidad del craqueo y la composición de la carga de alimentación, como puede verse en la tabla 2.30; generalmente es del orden de 14 a 15% en peso. Las isoparafinas en la nafta, producen menos butadienos que los naftenos. A altos niveles de conversión, el rendimiento de butadieno tiende a decrecer, conforme a su participación es mayor en las reacciones de condensación secundaria. Mientras mas severo sea el craqueo, da mayor cantidad de acetilenos pero se incrementa también el rendimiento del butadieno.

Una fracción de C<sub>4</sub> por craqueo de naftas, produce de 250-5000 ppm de propadieno y acetilenos. Para la manufactura de hule estireno-butadieno, es necesario que la pureza del 1-3 butadieno sea de 98.5% en peso; pero para la producción de polibutadieno se requiere de un 99.5% en peso o mayor.

El contenido total de acetilenos permisible debe ser menor de 50 ppm, debido a que la solución para polimerización usa avanzados sistemas catalíticos, que contienen catalizadores metal-orgánicos, los cuales son muy sensitivos a los trazos de acetilenos. Además, una gran cantidad de aceti-



lenos y de otros compuestos no saturados de las fracciones C<sub>4</sub>, causan la formación de polímeros en las plantas de separación y provocan incrustaciones y taponamientos en columnas, equipos, tuberías y bombas. Existen tres procesos para separar acetilenos, basados en hidrogenación parcial o en tratamiento químico, que son: hidrogenación selectiva en fase vapor, hidrogenación selectiva en fase líquida, o un pretratamiento con acetato cuproamónico (CAA).

El proceso en fase vapor involucra la hidrogenación selectiva de los acetilenos sobre el catalizador Dow Tipok. El proceso en fase líquida consiste en pasar el corte C<sub>4</sub> licuado sobre un catalizador en una atmósfera de hidrógeno a 50-70°F. El proceso CAA fué el mas usado cuando las etapas de purificación subsecuentes estaban basadas en dicho proceso. Este involucra la extracción selectiva de acetilenos del corte C<sub>4</sub>, por contacto con una pequeña cantidad limitada de CAA acuoso. Los acetiluros de cobre formados y disueltos en la solución, son descompuestos por calentamiento en la etapa de regeneración de la solución.

En los nuevos procesos de extracción, esta etapa de separación de acetilenos se ha eliminado, debido a que estos son separados por un camino mas simple.

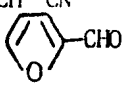

Las cortes de hidrocarburos C<sub>4</sub> de fracciones de craqueo, contienen más de 20 hidrocarburos diferentes de C<sub>2a</sub> C<sub>5</sub>; la calidad del 1-3 butadieno para la polimerización, mayor de 98.5% de pureza, no puede ser obtenida por destilación simple y deben usarse procesos de extracción o destilación extractiva, debido a que el 1-3 butadieno y el n-butano forman un azeótropo y la separación por destilación simple no es económica. La tabla 2.31 muestra los puntos de ebullición de los hidrocarburos mas frecuentemente encontrados en las fracciones crudas de butadieno de diversos orígenes, los cuales varían entre -47 y + 27°C. Las cantidades presentes de los hidrocarburos varían en la fracción cruda de butadieno, dependiendo del tipo de proceso usado para la conversión de hidrocarburos.

Las mono-olefinas están siempre presentes en mayores cantidades, las diolefinas no conjugadas y los acetilenos están en menores cantidades (ver tabla 2.30), pero generalmente se incrementan, al aumentarse la temperatura durante la conversión de hidrocarburos.

Para la extracción del butadieno, existen dos tipos de procesos, basado uno en la separación química y el otro en la separación física:

- a) El proceso de separación química aprovecha la formación de un complejo de butadieno con el acetato cuproamónico (CAA) de fórmula  $[ Cu (NH_3)_2 ] OAc$ . Este proceso fué desarrollado por la ESSO, como un método de extracción para el tratamiento de fracciones C<sub>4</sub> con bajo contenido de butadieno.
- b) Los procesos de separación física se basan en el principio de la destilación extractiva. Por la adición de disolventes orgánicos selectivos, se disminuye la volatilidad de determinados componentes en una mezcla (en este caso de butadieno). Estos quedan en el fondo de la columna de destilación extractiva con el disolvente, mientras que las partes volátiles, antes no separables que los acompañan, se separan por el domo de la columna.

Como disolventes para la destilación extractiva se utilizan:

<u>Nombre</u>	<u>Abreviatura</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Compañía Licenciadora</u>
Acetonitrilo	(ACN)	CH <sub>3</sub> CN	Shell Chemical Co.
Furfural	----		Phillips Petroleum Co.
Dimetil-Acetamida	(DMAC)	CH <sub>3</sub> CON (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Union Carbide
Dimetil-Fornamida	(DMF)	HCON (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Japanese Geon
N-metil-Pirrolidona	(NMP)		BASF

A continuación se da la descripción de cada uno de los procesos.

Tabla 2.29

Contenido de butadieno en cortes C<sub>4</sub> típicos.

<u>Fuente del corte C<sub>4</sub></u>	<u>% de butadieno</u>
Craqueo catalítico:	
Craqueo de residuos a baja presión	1-3
Craqueo térmico a alta temperatura	25-40
Deshidrogenación catalítica de butanos	10-14
de butenos	20-40
Efluente de extracción de butadieno o destilación extractiva	0.2-0.1

Tabla 2.30

Contenido de butadieno, obtenido en plantas de etileno por craqueo de diferentes productos (contenido de butadieno en Kg. por 100 kg. de los diferentes productos empleados).

<u>Producto Empleado</u>	<u>Contenido de Butadieno</u>
Etano	1-2
Propano	4-7
n-butano	7-11
Nafta	12-15
Gasoil	18-24

Tabla 2.31

Propiedades típicas de una fracción C<sub>4</sub> de pirólisis de etileno.

Componente	Tipo de compuesto	% en peso en la fracción C <sub>4</sub>	Punto de ebullición °C
Propino	C <sub>3</sub>	0.04	-23.22
Propileno	C <sub>3</sub>	0.03	-47.70
Propano	C <sub>3</sub>	0.02	-42.07
Propadieno	C <sub>3</sub>	0.02	-34.05
Iso-Butano	C <sub>4</sub>	0.41	-11.73
1-Buteno	C <sub>4</sub>	24.5	- 6.26
IsoButeno	C <sub>4</sub>	17.0	- 6.9
1,3-Butadieno	C <sub>4</sub>	45.0	- 4.41
n-Butano	C <sub>4</sub>	1.6	- 0.50
TransButeno-2	C <sub>4</sub>	5.4	+ 0.88
CisButeno-2	C <sub>4</sub>	4.3	+ 3.72
Vinilacetileno	C <sub>4</sub>	0.94	+ 5.1
1-Butino	C <sub>4</sub>	--	+ 8.1
Etil acetileno	C <sub>4</sub>	0.49	+ 8.7
Diacetileno	C <sub>4</sub>	--	+10.3
1,2-Butadieno	C <sub>4</sub>	0.1	+10.85
2-Butino	C <sub>4</sub>	--	+26.9

### 2.5.1 Proceso de Extracción con Acetato cupro amónico (CAA).

Este proceso fué desarrollado por ESSO Research and Engineering Company y es un proceso de extracción selectiva con un disolvente en fase líquida. Es usado para separar y purificar butadieno de las fracciones crudas derivadas de un cracking térmico de naftas o de gas de petróleo o de la deshidrogenación catalítica de butenos.

El disolvente es una solución acuosa de acetato cupro amónico (CAA) de fórmula aproximada  $[Cu(NH_3)_2]OAc$ . En la tabla 2.32 se muestra una composición aproximada de éste disolvente. Este proceso está basado en la formación de un complejo de adición entre los iones cuprosos y los enlaces olefínicos de los hidrocarburos insaturados. A mayor insaturación de los hidrocarburos mayor será la solubilidad. El butadieno es de 10 a 50 veces mas soluble que los butenos con punto de ebullición mas cercano, mientras que los hidrocarburos saturados no forman complejos con CAA.

El disolvente es capaz de producir un butadieno con un 98.5-99.5% de pureza y además, exhibe una alta selectividad hacia el butadieno; de tal manera que puede ser recuperado mas del 98% del butadieno presente en la alimentación.

En la figura 2.17 se muestra un diagrama de flujo de este proceso. El proceso consiste de las siguientes etapas:

- 1) Una etapa de absorción en la cual el butadieno y una parte de las mono-olefinas y otros insaturados son disueltos por el disolvente.
- 2) Una etapa de enriquecimiento en la cual casi todos los hidrocarburos disueltos excepto el butadieno son agotados del disolvente (esto se efectúa generalmente por una combinación de calentamiento y agotamiento con el butadieno enriquecido).

- 3) Una etapa de desorción en la cual el butadieno purificado es separado del disolvente enriquecido.

El proceso CAA se usaba como una técnica de destilación extractiva, por algunas de las pequeñas instalaciones fabricantes de butadieno, usando un sistema de absorción por recalientamiento. El butadieno era absorbido de la corriente vaporizada de hidrocarburos en una columna de platos burbujeadores de recalientamiento o en una columna empacada. Cuando se operaba en una columna de platos tipo cachucha, la eficiencia del plato era de 10 a 20%. Las pequeñas cantidades de butenos absorbidos junto con el butadieno eran separadas de la solución en una etapa de enriquecimiento. Después venía la usual desorción y el repasado de butadieno. Operando con hidrocarburos en la fase vapor se requería el enfriamiento de la solución de CAA para aproximar los hidrocarburos a su punto de rocío y así obtener una alta solubilidad.

En la sección de absorción, en la sección de agotamiento y en la etapa de desorción; el butadieno es puesto en contacto y absorbido por el disolvente, mientras que la mayoría de los butanos y butenos son retirados del sistema. El disolvente es mezclado con la alimentación de hidrocarburos en una serie de etapas, cada una de las cuales consiste de un turbo mezclador y un sedimentador. Estas operan como una extracción líquido-líquido a contra-corriente con recirculación entre etapas, lo cual hace posible que la eficiencia en la extracción de butadieno se aproxime a la teórica. Debido a que los complejos son sensibles al calor, su solubilidad decrece rápidamente con el incremento de temperatura. El efecto de la temperatura es muy marcado; es recomendable usar una temperatura de operación de 25°F o menor. Para esto puede emplearse una unidad de refrigeración con amoníaco. Por operar a bajas temperaturas, con hidrocarburos en fase líquida puede reducirse la cantidad del disolvente circulante relativa a la alimentación. También, a bajas temperaturas el calor de reacción es menor. Esto da como resultado que la capacidad de la unidad de refrigeración sea menor.

Los hidrocarburos no absorbidos por el disolvente son recirculados a otras etapas para un contacto adicional con el disolvente, hasta que todo el butadieno sea finalmente absorbido. Los hidrocarburos que se separan se lavan con agua y se recirculan a la planta de deshidrogenación o pueden ser enviados como alimentación a otras plantas.

Las condiciones de operación para una unidad típica se muestran en la tabla 2.33

La corriente de disolvente rico (extracto) de la etapa final va a la torre de desorción, donde la corriente de hidrocarburos es separada del disolvente. Esto se lleva a cabo por calentamiento y reducción de la presión. La solución pobre de CAA, después de ser enfriada se recircula a la etapa 1. La corriente de butadieno, proveniente de la etapa superior del desorbedor es lavada con agua para quitarle las trazas de amoníaco; el cual es un componente indeseable en las operaciones de copolimerización y el amoníaco es concentrado en el fraccionador de amoníaco. (el amoníaco recuperado en la torre de absorción de butadieno puede ser regresado a la solución de CAA en un estado altamente anhidro).

Los vapores lavados de butadieno son comprimidos, condensados por refrigeración y pasados a la torre de repaso de butadieno. Aquí, se separan los polímeros y otras impurezas de alto punto de ebullición para llevar la corriente a una concentración de mas del 98.5% de butadieno. Esta torre utiliza un flujo de aceite para ayudar en la separación de pequeñas cantidades de los materiales de alto punto de ebullición acumuladas en el fondo de la torre. El butadieno recuperado es enfriado por refrigeración, inhibido contra la polimerización y enviado a almacenamiento.

El disolvente tiene una larga vida si se toman en cuenta ciertas precauciones para evitar la reducción completa del cobre a la condición cuprosa y para purgar acetilenos y polímeros de acetilenos.

Tabla 2.32

Composición aproximada de la solución acuosa de Acetato cupro amónico.

	Moles/litro	% en peso
Cobre Total	3.3	17.5
Cobre Cuproso	3.0	----
Acetato (Acido Acético)	4.0	20.0
Amoníaco	11.0	15.5
Agua	<u>31.3</u>	<u>46.9</u>
	52,6	100.0

Tabla 2.33

Condiciones de Operación en el proceso de extracción CAA

Temperatura de la solución pobre °C	-13
Presión de la solución pobre Kg/cm <sup>2</sup>	3-4
Temperatura de fondos del desorbedor °C	80-85
Presión de fondos del desorbedor	0.7-1
Temperatura de los hidrocarburos rechazados °C	38
Relación solución CAA/Alimentación de C <sub>4</sub> Kg/kg	8
Temperatura en el domo del extractor °C	59
Temperatura de los fondos del extractor °C	119
Presión del extractor Kg/cm <sup>2</sup>	7
Temperatura de los mezcladores -sedimentadores °C	(-12)-2
Presión de los mezcladores-sedimentadores Kg/cm <sup>2</sup>	2.1
Temperatura en el domo del desorbedor °C	25.
Temperatura del agotador de butadieno °C	21
Presión del agotador de butadieno Kg/cm <sup>2</sup>	0.8



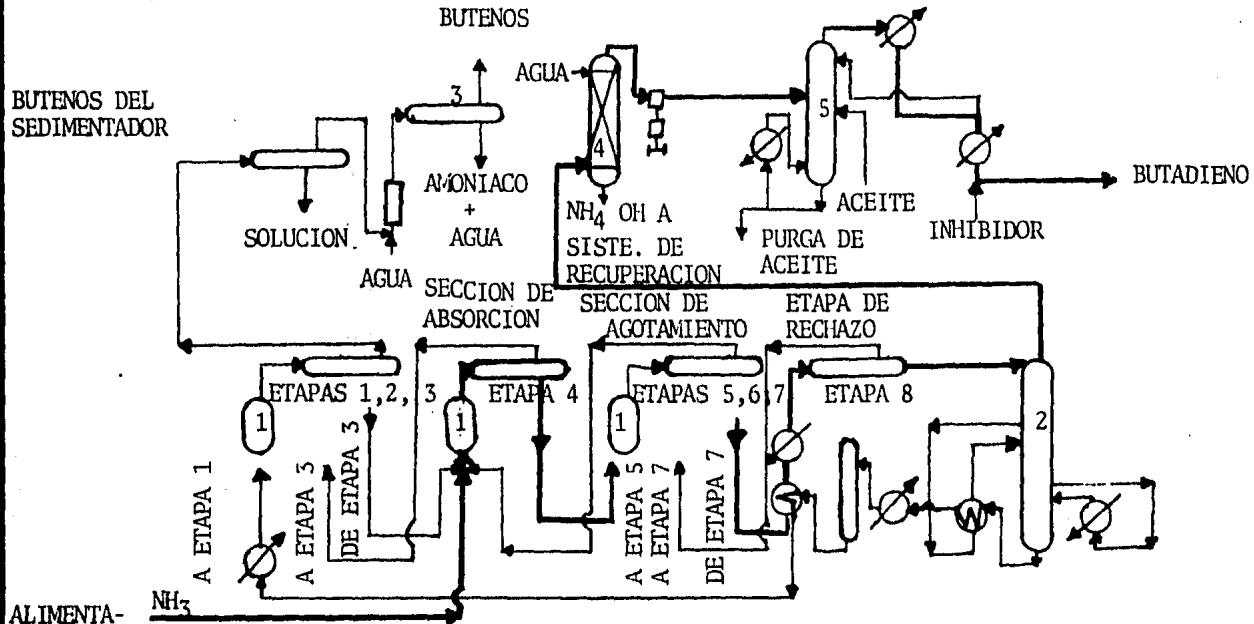
Tabla 2.34

Rendimientos típicos y análisis de la alimentación y producto.

	Alimentación % en mol	Butenos como producto % en mol	Butadieno % en mol
C <sub>3</sub>	0.2	0.3	0.3
Butadieno	16.7	0.9	98.5 ó mayor
i-Buteno	4.9	5.7	0.2
n-Butenos	62.8	75.1	1.0
Butanos	15.3	17.9	-
C <sub>5</sub>	0.1	0.1	-
	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>

FIGURA 2.17

PROCESO ESSO



ALIMENTACION  
NH<sub>3</sub>

- 1 TURBOMEZCLADORES
- 2 TORRE DE DESORCION
- 3 SEDIMENTADOR CON AGUA
- 4 ABSORBEDOR DE BUTADIENO
- 5 TORRE DE REPASADO DE BUTADIENO

### 2.5.2.1 Proceso de Extracción con Furfural.

Este proceso está licenciado por Phillips Petroleum Company y es un sistema de destilación extractiva que usa como disolvente selectivo furfural. En la tabla 2.35 se muestran propiedades de este disolvente y en la tabla 2.36 se muestran relaciones de volatilidad con furfural. Este proceso pue de usarse para recuperar butadieno o butenos de una corriente mezclada de hidrocarburos C<sub>4</sub>, proveniente de una planta de etileno o de una planta de deshidrogenación catalítica de butenos.

A continuación se da una descripción del proceso, el cual se lleva de -- acuerdo con el diagrama dado en la figura 2.18

La primera etapa en el proceso de purificación es separar los hidrocarburos C<sub>4</sub>. Esta se lleva a cabo en una columna de aproximadamente 40 platos diseñada para separar todos los C<sub>3</sub> de la alimentación (propano y componentes ligeros). El propano recuperado es enviado a límites de batería y vendido como LPG o puede ser consumido como combustible. La separación - de todos los C<sub>3</sub> asegura que un alto porcentaje de metilacetileno también sea retirado de los C<sub>4</sub>. Aunque el punto de ebullición normal del metilacetileno es mayor que el del propano, éste compuesto forma un azeótropo de - punto de ebullición mínimo con propano, lo cual facilita su separación de los hidrocarburos C<sub>4</sub>.

La segunda etapa en la secuencia de purificación es la separación parcial de los 2-butenos y C<sub>4</sub> acetilenos del butadieno y componentes ligeros. El producto de fondos del despropanizador contiene principalmente n-butilenos y butadieno, pero también contiene pequeñas cantidades de isobutano, isobutileno, n-butano, C<sub>4</sub> acetilenos, C<sub>5</sub> y componentes pesados. Este pro ducto es llevado a la columna de 2-butenos que tiene aproximadamente -

100 platos. En esta columna la fracción de butadieno es concentrada como un producto superior, eliminando como un producto del rehervidor gran parte del 2-buteno de alto punto de ebullición, una parte del 2-buteno de bajo punto de ebullición y los C<sub>4</sub> acetilenos. Una pequeña porción del butano normal sale con el producto superior, mientras que el resto sale con el producto de fondos. Una parte del producto del rehervidor se recircula a la unidad de deshidrogenación.

Esta segunda etapa no es necesaria desde el punto de vista de la separación de acetileno. puesto que los C<sub>4</sub> acetilenos pueden ser separados con los 2-butenos provenientes del rehervidor en la etapa de separación final del butadieno. El propósito primario de esta operación es reducir el volúmen de la alimentación para la etapa de destilación extractiva con furfural y también hacer la separación más fácil como resultado de la corriente de alimentación enriquecida. Esta operación también realiza la separación de aceites ligeros o los polímeros que están presentes en la mezcla estabilizada de hidrocarburos C<sub>4</sub>. Si estos materiales no son separados, se acumulan en el disolvente y por tanto la selectividad del disolvente decrece; además de que incrustan las superficies de calentamiento.

La tercera etapa en la purificación es la separación de 1-buteno del butadieno. El concentrado de butadieno retirado como producto superior en la columna de 2-buteno, contiene principalmente 1-buteno y butadieno; -- junto con pequeñas cantidades de isobutano, isobutileno, n-buteno, 2-butenos y C<sub>4</sub> acetilenos. Este concentrado es alimentado a una columna de destilación extractiva con furfural en un punto intermedio de la torre. Esta columna consta generalmente de dos torres de 50 platos operadas en serie. La sección superior actúa como un absorbedor para el butadieno y la sección interior actúa como agotador para separar el 1-buteno que pudo ser absorbido por el furfural en la sección superior de la torre.

El disolvente pobre entra por la parte superior de la torre de destilación extractiva y el reflujo entra a la torre por el plato superior. El calor está suministrado en la base de la torre y los vapores del reher-

vidor pasan a la torre entrando en contacto a contracorriente con la mezcla disolvente-hidrocarburo fluyendo hacia abajo de la torre. Los vapores que abandonan la columna por el domo son condensados totalmente y una porción del líquido es recirculado a la torre como reflujo. El producto superior de la torre contiene principalmente isobutano, isobutileno y n-butano junto con pequeñas cantidades de alenos y metilacetileno, mientras que el butadieno retenido por el disolvente es sacado por el fondo de la torre. Los 2-butenos se encuentran distribuidos en el producto superior e inferior de la torre. El producto superior de la torre de destilación extractiva se recircula a la unidad de deshidrogenación. La tabla 2.37 presenta las condiciones típicas de operación de la columna de destilación extractiva de butadieno.

La corriente de disolvente rico que abandona la torre de destilación extractiva por el fondo contiene butadieno, 2-butenos y trazas de otros hidrocarburos  $C_4$ . La corriente de disolvente rico es bombeada a una columna de agotamiento donde los hidrocarburos previamente extraídos son separados del disolvente. Los hidrocarburos  $C_4$  son eliminados por la parte superior. Se suministra un reflujo al agotador para reducir a un nivel insignificante el contenido de disolvente en el producto superior.

La concentración de butadieno en el producto superior del agotador es normalmente de 85%. La tabla 2.38 muestra un análisis típico de la alimentación de la columna de destilación extractiva y del producto superior e inferior del agotador de furfural.

Los  $C_4$  acetilenos que pasan en la corriente superior de la columna de 2-butenos son absorbidos por el furfural. Esto se debe a que estos compuestos son menos volátiles que los otros hidrocarburos  $C_4$  y al mismo tiempo son mas insaturados y por tanto mas solubles en el disolvente. Gran parte de los metilacetilenos son absorbidos por el disolvente, debido a que su volatilidad en furfural es ligeramente mayor que la del butadieno.

La cuarta etapa en la secuencia de purificación, es una rigurosa separación entre butadieno y los 2-butenos. El producto superior de la torre agotadora de disolvente es pasada a la columna de butadieno con 120 platos, en la cual el butadieno y las trazas de materiales ligeros como -- isobutano, isobutileno, 1-buteno, n-buteno y metilacetileno son sacados como un producto superior o como un producto lateral cerca del domo de la columna, mientras que los 2-butenos, 1-2 butadieno y los hidrocarburos C<sub>4</sub> son retirados por el rehervidor. Las trazas de disolvente o de polímeros que pudieran aparecer en la unidad de disolvente son eliminados como un producto del rehervidor. La fuente de calor primaria para esta columna está suministrada por un cambiador de calor que intercambia calor con el disolvente de la base de la columna de agotamiento. Los fondos de la columna de butadieno son combinadas con los fondos de la columna de -- 2-butenos y llevados a una columna desaceitadora de 20 platos para quitarle los hidrocarburos C<sub>5</sub> y pesados, antes de regresar a la unidad de deshidrogenación.

El consumo de furfural está limitado por pérdidas mecánicas y por pequeñas cantidades que se polimerizan y descomponen durante el ciclo. Para mantener la calidad del disolvente con un nivel de productos de descomposición abajo del 0.2% en peso en el disolvente; una corriente lateral de furfural (1-2%) va a la planta de purificación de furfural.

Esta planta es operada como una planta de destilación continua, para separar el agua y los polímeros que pudieron haberse formado en el furfural. Esta planta puede consistir de un secador para separar agua y polímeros del furfural, agotadores de furfural y agua; una torre de recuperación de furfural que separa los butenos de la mezcla aceite-furfural y una torre lavadora con agua para separar el furfural de la mezcla aceite-furfural.

En el proceso, el disolvente se introduce en la columna de destilación extractiva varios platos abajo del domo de la columna para prevenir pérdidas de disolventes en el producto superior y por tanto no requiere sis

temas especiales para recuperar el disolvente; además el disolvente no requiere equipos especiales de compresión o refrigeración para prevenir la polimerización en el agotador. El punto de ebullición del disolvente es tal, que más del 80% del calor suministrado al disolvente circulante puede ser recuperado en intercambiadores de calor en la etapa final del fraccionamiento. (22, 38, 39, 40).

Tabla 2.35

Constantes Físicas del Furfural.

Punto de ebullición °C	162
Punto de congelación °C	-37
Punto de flasheo	55-57
Índice de refracción	1.5261
Conductividad térmica a 37°C cal/hr cm <sup>2</sup> °C/cm	2.2694
Viscosidad:c.p.	
A 37°C	1.35
A 55°C	1.09
A 100°C	0.68
Calor de vaporización cal/g	107.51
Constante dieléctrica a 25°C	38
Límite de explosividad a 125°C, %	2.1
Tensión superficial dinas/cm	49

Tabla 2.36

Relaciones de volatilidad relativa de hidrocarburos C<sub>4</sub> en furfural + 4% de agua.

Componente	Volatilidad del Componente relativa al butadieno (a 4.6 Kg/cm <sup>2</sup> abs. y 54°C)
Isobutano	2.6 (aprox)
n-Butano	2.020
1-Buteno	1.718
Isobutileno	1.665
2-Buteno (isómero de baja ebullición)	1.190
2-Buteno (isómero de alta ebullición)	1.065
1-3 Butadieno	1.000



Tabla 2.37

Gradiente de Concentración para la Columna de Destilación Extractiva de Butadieno.

Punto de Prueba	Temp. °C	Concentración de butadieno en la Fracción C <sub>4</sub>		
		Presión Kg/cm <sup>2</sup> man	Gasto l/hr.	% en Mol
Plato No. 100	38	3.65	-	0.6
Plato No. 90	47	-	-	0.9
Plato No. 80	53	3.7	-	3.1
Plato No. 72	54	3.8	-	7.0
Plato No. 60	55	3.85	-	12.6
Plato No. 52	--	-	-	17.7
Plato de Alimentación	49	3.9	15,900	22.4
Plato No. 38	59	4.1	-	31.3
Plato No. 18	62	4.2	-	57.4
Plato No. 4	68	4.3	-	79.7
Rehervidor	147	4.4	-	--
Producto Superior	-	-	-	85.1
Furfural pobre	56	-	195,700	--
Reflujo de HC'S	26	-	38,600	--

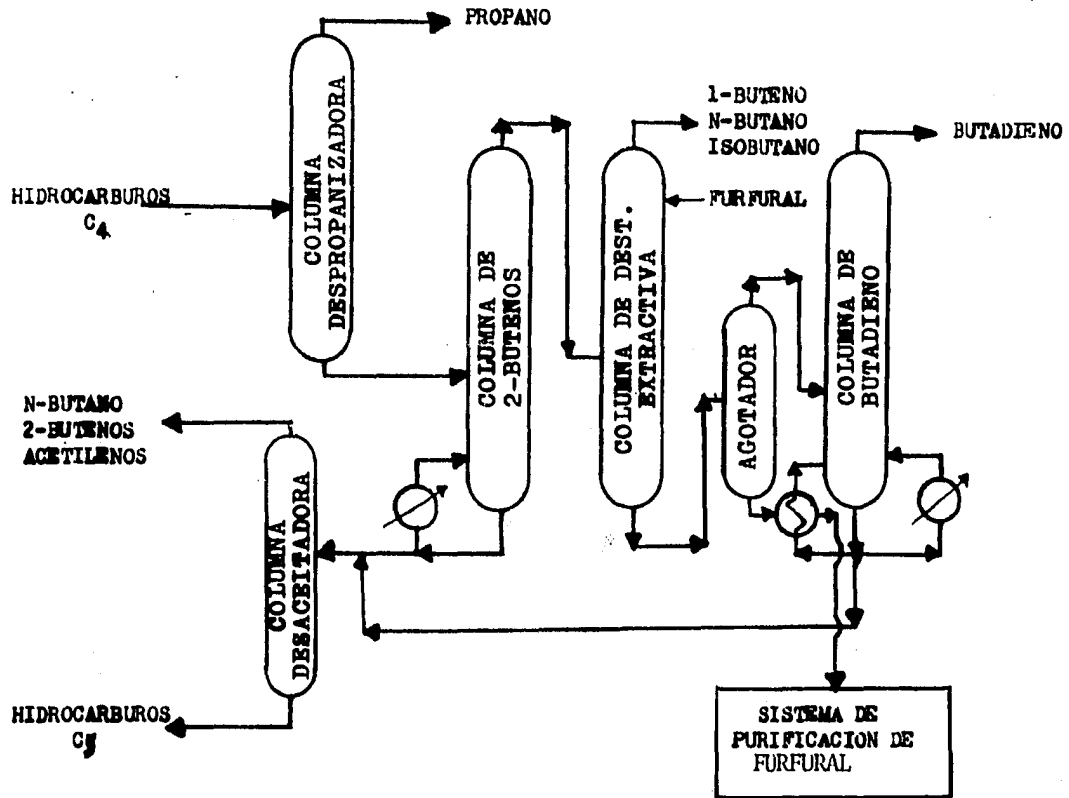
Tabla 2.38

Análisis del Sistema de Destilación Extractiva con Furfural.

Componente	Alimentación de Extrac.	Producto Sup. de la Columna de Dest. Extr.	Producto de la Columna agotadora de furfural	Producto de la Columna de Butadieno.
Isobutano	5.8	8.3	---	--
Isobutileno	6.8	9.8	0.2	0.2
Buteno-1	29.8	42.8	0.4	0.5
Butadieno	26.2	0.4	83.2	98.5
n-Butano	15.1	21.6	--	---
Buteno-2 baja ebullición	13.0	15.4	9.2	0.6
Buteno-2 alta ebullición	3.3	1.7	7.0	0.2

FIGURA 2.18

PROCESO PHILLIPS



### 2.5.2.2 Proceso Shell.

Este proceso está licenciado por Shell Chemical Company y es un proceso de extracción que utiliza disolvente selectivo Aceto-Nitrilo (ACN).

A continuación se dá una descripción del proceso, el cual se lleva a -- cabo de acuerdo con el diagrama mostrado en la figura 2.19

La carga, mezcla de butadieno, butanos y butenos se alimenta a la torre - prefraccionadora; donde se separan los hidrocarburos saturados de cuatro carbonos. Apareciendo como productos del domo la mayor parte de iso-butano, butenos y butadieno.

La corriente de domos de la torre prefraccionadora se envía a través del vaporizador de carga (cambiador de carga con los productos del fondo de la torre agotadora de disolvente) a la torre de destilación extractiva.- El disolvente pobre (ACN y agua) proveniente del fondo de la torre agotaadora de disolvente, se enfría para llegar como aceite de absorción unos pocos platos abajo del domo de la torre de destilación extractiva, movién dose hacia abajo como una fase continua en contra del flujo ascendente de vapores de hidrocarburos. Los platos superiores separan parte del disolvente de la corriente de hidrocarburos. El reflujo de la corriente superior y la evaporación de los fondos son manejados en un camino convencional. La corriente de domos de esta torre la constituyen: el metilacetileno (producto de descomposición del ACN), todos los hidrocarburos parafínicos y la mayor parte de los hidrocarburos olefínicos, mas una pequeña cantidad de ACN. El resto de los butenos, el butadieno y todo el disolvente acuoso de ACN, constituyen los productos del fondo de la misma torre; esta corriente se envía a la torre agotadora de disolvente.

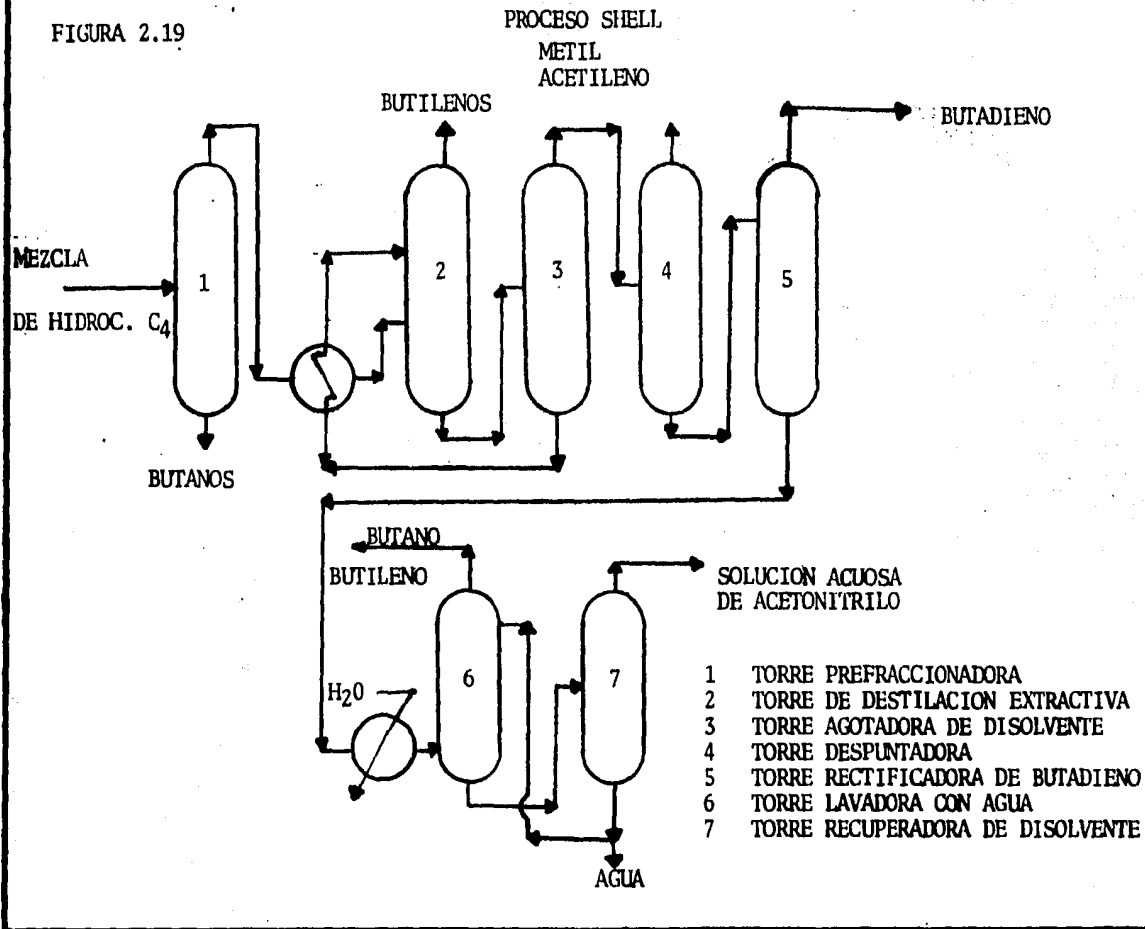
La torre agotadora de disolvente tiene como función separar los hidrocarburos del disolvente acuoso; siendo el butadieno y los butenos los productos del domo que se envían como carga a la torre despuntadora, mientras -

que el disolvente pobre sale por el fondo y es mandado a través del vaporizador de carga a la torre de destilación extractiva.

La torre despuntadora desaloja el metilacetileno como purga de la corriente del domo para controlar las especificaciones necesarias de contaminantes. El producto de fondos de esta torre se envía de carga a la torre rectificadora de butadieno, donde se obtiene por el domo el butadieno rectificado de 99% y con menos de 100 ppm de acetilenos. Por los fondos se desaloja el resto de las olefinas, el vinil acetileno, el etilacetileno y los productos más pesados.

Debido a la presencia de algo de ACN en el producto de domos de la torre de destilación extractiva es necesario lavar con agua esta corriente para recuperar el ACN; de igual forma es conveniente recuperar pequeñas cantidades de ACN en la corriente de fondos de la torre rectificadora de butadieno, para lo cual estos productos se envían a través de un enfriador al fondo de la torre lavadora con agua (torre llena en operación normal); el producto de fondos (agua de lavado con el ACN recuperado) se envía de carga a la torre recuperadora de disolvente, en donde se recupera el ACN en la corriente de domo como solución acuosa concentrada para usarse como diluyente de ACN fresco y el agua casi libre de ACN como producto de fondos de la misma torre recuperadora sirve como agua de lavado que se envía al domo de la torre lavadora con agua para el lavado de butano-butileno ( 1, 41).

FIGURA 2.19



### 2.5.2.3 Proceso de Extracción con Dimetilacetamida (DMAC).

Este proceso está licenciado por Union Carbide Corporation y es un sistema de destilación extractiva que emplea como disolvente selectivo la Dimetilacetamida (DMAC). Es un proceso utilizado para recuperar el butadieno de una mezcla de hidrocarburos  $C_4$ .

El proceso consiste de dos sistemas de destilación extractiva, seguidos por dos etapas de destilación convencionales. En la figura 2.20 se muestra un diagrama de flujo esquemático.

El disolvente es una solución acuosa de dimetilacetamida. La composición del disolvente y la presión de operación varían, para poder proporcionar un sistema óptimo para el tipo de butadieno crudo que será procesado.

La alimentación consiste en una mezcla de hidrocarburos  $C_4$ , la cual entra a una columna de destilación extractiva que separa el butadieno de compuestos del tipo de butenos y butanos. La temperatura en esta unidad varía entre 30 y 70°C; la presión entre 3 y 5 atm. La corriente de butadieno va a un agotador que recupera el disolvente y recircula parte como retroalimentación a la primera columna.

La segunda unidad de destilación extractiva consiste de una columna y un agotador, opera a temperaturas similares a las usadas en la primera columna pero la presión varía de 0.34 a 2.04 atm. El segundo agotador opera a mayores presiones para facilitar la recirculación y poder separar los acetilenos del disolvente.

La fracción rica en butadieno entra más tarde a unas columnas de destilación convencional, donde el butadieno es refinado y separado de butenos ligeros y pesados. Las columnas se diseñan de tal manera que no se necesite refrigeración en los sistemas de reflujo. Las condiciones de operación varían de acuerdo a la alimentación, pero la temperatura normal varía de --

40 a 45°C y la presión de 3.4 a 5.1 atm, esto puede verse en la tabla --  
2.39.

Se han diseñado dos modos alternativos de destilación extractiva. Los --  
diagramas esquemáticos de cada uno de ellos se muestran en la figura 2.21

#### MODO I

Mostrado en la figura 2.21 requiere mas equipo que el "MODO II", pero es mas flexible y versatil. La columna de extracción es mantenida a una tempe ratura baja por usar vapores de recirculación de la columna de agotamiento para abastecer el rehervidor. Esta baja temperatura de diseño, minimiza -- los requerimientos de energía y el gasto de recirculación del disolvente y elimina incrustaciones por polímeros en la columna de destilación extracti va. Este "Modo" incorpora un agotador parcial, el cual descarga al agota-- dor primario y proporciona flexibilidad en el diseño de los intercambiadores de calor y en la operación. Se requiere un compresor para bombear los vapores recalentados del agotador a la columna de destilación extractiva, debido a que el agotador opera a una menor presión que la columna.

El ciclo de agotamiento está diseñado de tal manera que se requiere un mí-- nimo de calor.

La combinación del agotamiento parcial, mas el intercambio de calor de la alimentación del agotador, con el disolvente agotado, da como resultado -- un bajo requerimiento de energía para la operación del agotamiento.

#### MODO II

Este "Modo" se muestra en la figura 2.21, la diferencia principal entre éste "Modo" y el "Modo I" es que el agotador tiene una presión mayor que el -- extractor. Esto elimina el agotador parcial y la necesidad de un compresor para bombear los vapores calientes al extractor. Este "Modo" --

no es mas flexible que el "Modo I", pero puede ser empleado bajo ciertas circunstancias. En la tabla 2.40 se muestran algunos datos obtenidos en este proceso.

El proceso puede emplear solamente un sistema de destilación extractiva, dependiendo de la composición del butadieno crudo que va a ser tratado. No se requiere refrigeración en ninguno de los dos "Modos"

En el diseño de la trayectoria de circulación del disolvente se toman con sideraciones especiales, para evitar que el disolvente esté expuesto a -- altas temperaturas por largo tiempo. Esto minimiza las pérdidas de disolvente debido a hidrólisis. Se hace un esfuerzo especial para minimizar -- las pérdidas de disolvente debido a escapes y retenciones. Se emplea un absorbedor con agua en la corriente de venteo y se instalan en varios lu gares separadores internos. Una parte del disolvente del ciclo se trata - en un sistema de revivificación para mantener su calidad. (42).



Tabla 2.39

Condiciones de Operación

	Temperatura (°C)	Presión (atm)
Primera columna de destilación extractiva	30-70	3-5.1
Segunda columna de destilación extractiva	30-70	0.34-2
Columnas de destilación normales	40-45	3.4-5.1

Tabla 2.40

Datos obtenidos para el proceso de Extracción con DMAC.

Recuperación con butadieno % (consumo de vapor Kg/kg de butadieno recuperado)	99.0
Sistema de destilación extractiva	2.5
Total	5.0
Pérdidas de disolvente (kg/M Kg de butadieno recuperado)	1.6
Pureza del producto %	99.6

Tabla 2.41

Resultados para el procesamiento de una fracción cruda de C<sub>4</sub>

	Mezcla de Alimentación (Corte C <sub>4</sub> de una operación de craqueo) % en Vol.	Butadieno como producto.
Propano-Propeno	1.6	--
Propadieno	0.25	--
Propino	0.1	0.0006
Butano-n+i	7.1	--
Buteno-1+i	46.0	0.04
Butenos-2	15.0	0.14
Butadieno-1,3	29.7	99.8
Butadieno-1,2	0.08	0.005
Butino-1	0.005	--
Butino-2	0.005	--
Viniletileno	0.07	--
Diacetileno	Trazas	--
C <sub>5</sub>	0.11	--

FIGURA 2.20

PROCESO UNION CARBIDE

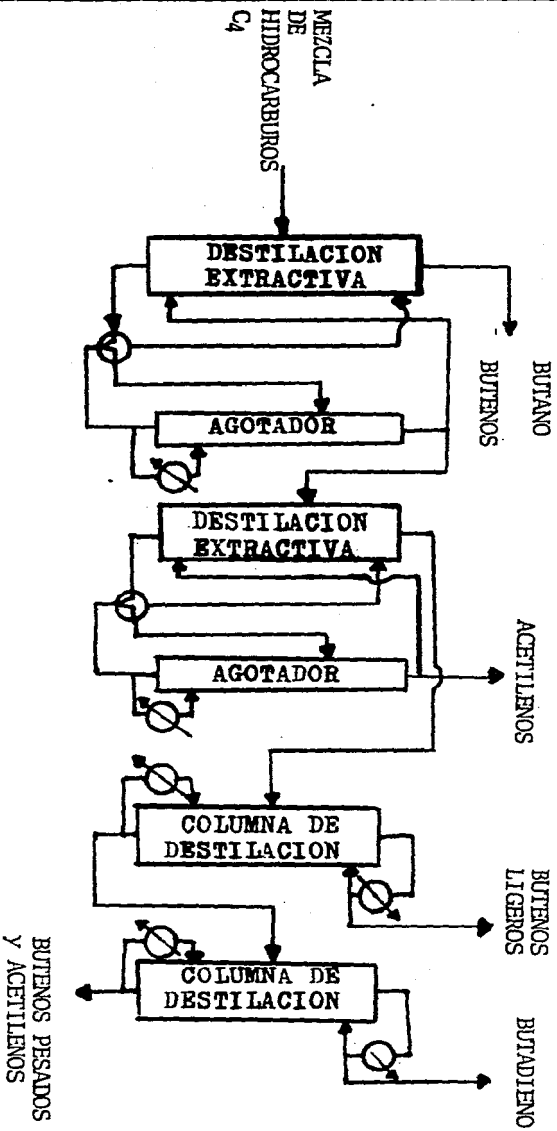
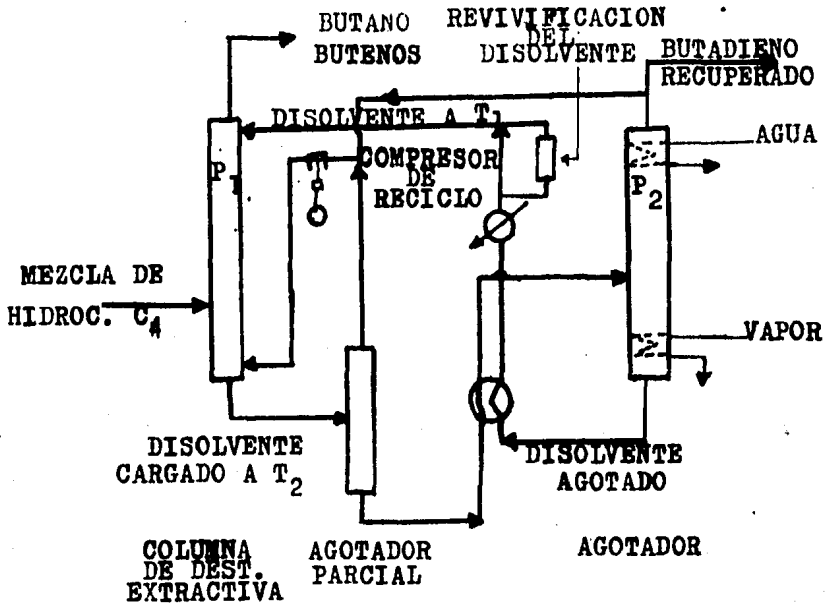


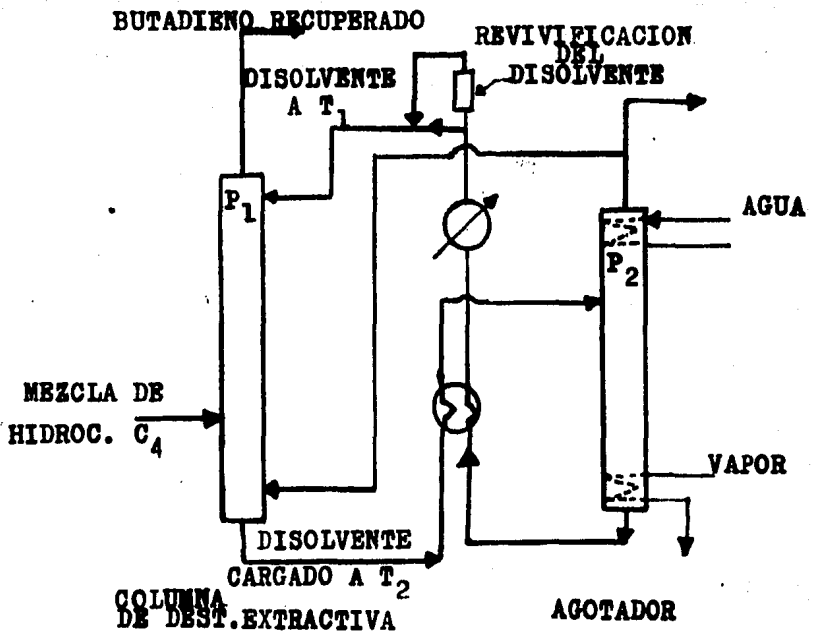
FIGURA 2.21

MODOS DE OPERACION DEL PROCESO UNION CARBIDE.

MODO I



MODO II



#### 2.5.2.4 Proceso de Extracción con n-metil pirrolidona (NMP).

Este proceso está licenciado por la Badische Anilin & Soda-Farbk A.G. - (BASF) y es un proceso empleado para separar butadieno de una mezcla de hidrocarburos  $C_4$ . Como se muestra en la figura 2.22 el proceso completo de separación toma lugar en 4 etapas: preabsorción, absorción principal, postabsorción y separación de propino por destilación. En cada etapa un grupo particular de materiales se separa del 1-3 butadieno de acuerdo a sus solubilidades en NMP, ó por sus presiones de vapor.

En la tabla 2.41 se muestra la composición típica de una fracción  $C_4$ , con teniendo el butadieno y los por cientos de cada uno de ellos en el producto final. La tabla 2.42 enlista las propiedades que afectan el comportamiento de estos materiales en la separación (tipo o compuesto químico, -- solubilidad en NMP y la selectividad referida al 1,3 butadieno de NMP para los hidrocarburos  $C_3$  y  $C_4$ . La última columna indica la etapa del proceso en donde un hidrocarburo en particular se separa y elimina del 1-3 butadieno.

Puede hacerse una distinción entre estos tres grupos de compuestos:

- 1) Los hidrocarburos cuya solubilidad sea menor que la del 1-3 butadieno. Estos junto con los butanos y los butenos representan la mayor parte de los componentes presentes en la alimentación y son sacados como un producto superior en el absorbedor principal.
- 2) Compuestos cuya solubilidad es mayor que la del 1-3 butadieno. Estos consisten en pequeñas cantidades de  $C_4$  -acetilenos e impurezas de 1-2 butadieno, que son separados del 1-3 butadieno en un segundo absorbedor y son sacados como un producto superior.

Este grupo de compuestos, también incluyen algunos que no están enlistados en la tabla pero están usualmente presentes en pequeñas can

tidades en las fracciones por cracking del C<sub>4</sub> (hidrocarburos C<sub>5</sub>, principalmente pentanos y pentenos, carbonilos como acetaldehído y los compuestos de azufre como mercaptanos).

- 3) Compuestos cuyas solubilidades no difieren mucho de la del butadieno. Esto solamente concierne al propino, pero debido a que su punto de ebullición difiere en 20°C, puede ser separado fácilmente por --destilación.

Los componentes de la mezcla cuya solubilidad difiere muy poco de la del butadieno, son llamados componentes claves, que gobiernan la cantidad de disolvente requerida en el agotador para la separación, y el Cis 2-butadieno. Ahora bien, estos compuestos pueden estar presentes en altas concentraciones en la alimentación, pero en el producto final sólo aparecen en pequeñas cantidades.

En la figura 2.23 aparece un diagrama esquemático que muestra la separación de los tres grupos del 1-3 butadieno y en figura 2.24 aparece un diagrama de flujo. A continuación se da una descripción del proceso.

La mezcla cruda de C<sub>4</sub> conteniendo acetilenos, no necesita ser procesada para quitarle los acetilenos por hidrogenación de la fracción craqueada, por ser un proceso que siempre tiene pérdidas de butadieno.

Para fracciones C<sub>4</sub> que han sido almacenadas por largos períodos de tiempo, es recomendable usar una etapa de preabsorción, antes de mandarlas al absorbedor principal. Para este propósito se necesitan pequeñas cantidades de NMP. Por este camino se separan trazas que pudieran causar problemas en el proceso.

Una de las fracciones no separadas en ésta absorción inicial, son los C<sub>4</sub> acetilenos, los cuales son separados en la tercera etapa. Las pérdidas de

butadieno en esta etapa son muy bajas.

En la etapa de absorción principal se separan los butanos y butenos del butadieno. La mezcla gaseosa de hidrocarburos C<sub>4</sub> entra por la parte inferior del absorbedor y el disolvente selectivo entra por el domo de la columna. El disolvente es una solución acuosa de N-metil pirrolidona hecha con un 5 a 10% de agua. El agua reduce la temperatura de ebullición de los fondos del absorbedor, para prevenir la formación de polímeros en el absorbedor. Además, mejora la selectividad del disolvente y solo reduce levemente su poder de disolvencia hacia butadieno. El disolvente escurre en el absorbedor y absorbe todo el 1-3 butadieno de la corriente gaseosa ascendente; si se ha elegido apropiadamente la cantidad de líquidos. Debido a que los butenos tienen una cierta solubilidad en el disolvente, parte de ellos son absorbidos, mientras que el resto se separa como un producto superior. El disolvente cargado con butadieno y butenos se saca del absorbedor como una corriente de fondos y pasa a una zona de rectificación.

En esta segunda columna llamada agotador de butenos, en condiciones estables, los butenos menos solubles (más volátiles) son agotados del disolvente, usando un flujo a contracorriente del butadieno más soluble. La mezcla gaseosa resultante consiste de butadieno y butanos. Esta mezcla se llama gas de recicló, la cual se separa por la parte superior y se recicla al absorbedor. El disolvente del fondo del agotador de butenos se libera de los hidrocarburos disueltos por flasheo, calentamiento y ebulliciones subsecuentes en el desgasificador. Los hidrocarburos recuperados son regresados al absorbedor. El butadieno liberado en el agotador por calentamiento se enfría, el agua de condensación fluye al absorbedor y se alimenta por el fondo del agotador de butenos. Parte del butadieno se saca como producto final en un punto apropiado en el agotador de butenos. El resto se usa para agotar los butenos y así formar el gas de recicló antes mencionado.

Los C<sub>4</sub> acetilenos, el 1-2 butadieno y los hidrocarburos C<sub>5</sub> son enrique-

cidos en el desgasificador de acuerdo a sus solubilidades, las cuales son mayores que la del 1-3 butadieno, y son sacados en la sección de la columna en la cual sus concentraciones son máximas en la fase gaseosa. El disolvente sin gases se separa por el fondo del desgasificador.

Parte del calor sensible del disolvente que abandona el fondo del desgasificador es recuperado en un intercambiador de calor y se usa para calentar el disolvente que será alimentado al equipo. Otra parte del calor del disolvente es usado para evaporar la mezcla de hidrocarburos de la alimentación. El calor residual se elimina en un enfriador con agua y el disolvente es reciclado al absorbedor.

Si están presentes acetilenos y alenos en el corte C<sub>4</sub>, el butadieno sacado en el agotador de butenos contendrá algo de estas impurezas. El contenido de acetilenos y alenos es reducido a 50 p.p.m. o menos en la columna de post-absorción, en la cual el butadieno es absorbido con una pequeña corriente de N M P desgasificada. El líquido de absorción, cargado con acetilenos, 1-2 butadieno y 1-3 butadieno, se alimenta en el mismo punto en donde el butadieno es sacado del agotador de butenos, al igual que en la corriente principal de butadieno.

La selectividad del N M P es baja para una completa separación de propino del butadieno. Si la fracción de hidrocarburos C<sub>4</sub> contiene propino, solo una parte de éste será desabsorbida del butadieno en la tercera columna de absorción. El propino restante deberá ser separado en una columna de destilación.

En esta separación no están involucrados grandes costos, ya que la diferencia en los puntos de ebullición entre estos dos componentes es de 20°C y la volatilidad relativa para esta separación es de 2. La cantidad de calor consumida es baja y puede ser recuperada del condensado obtenido en el rehervidor del desgasificador.

El butadieno puro se saca como una corriente lateral de la columna de propino. El producto de los fondos contiene pequeñas cantidades de hidrocarburos como olefinas C<sub>4</sub> y diolefinas; y si la alimentación contiene hidrocarburos C<sub>5</sub> los fondos también contendrán olefinas C<sub>5</sub>.

El disolvente puede ser recuperado con pérdidas mínimas por medio de reflujo. Debido a que el disolvente y su vapor son solubles en agua, estos pueden ser recuperados absorbiendo la corriente gaseosa del producto, con poca cantidad de agua, en columnas pequeñas de absorción.

El agua de absorción se introduce en la columna al nivel del gas de arrastre. Para mantener el balance de agua en el disolvente, debe separarse una cantidad igual de agua del sistema. El punto de ebullición del disolvente es mayor que el del agua y no forman azeótropos. Esto permite que el disolvente sea fácilmente sacado como vapor del desgasificador junto con los acetilenos y alenos.

El contenido de vapor de agua en esta corriente de gas, reduce el peligro de polimerización de los acetilenos, los cuales se encuentran presentes en altas concentraciones y tienden a formar resinas. La corriente de gas se usa como combustible. El contenido de agua del disolvente, en el fondo del desgasificador y en el absorbedor principal, está determinado por la temperatura de los fondos del desgasificador. A una temperatura de ebullición de 140°C (a 1 atm) el contenido de agua en el disolvente es de 5% y aproximadamente 10% a 122 °C.

La presión en el desgasificador se mantiene a 14 psi para asegurar que la temperatura en el fondo de la columna, en la cual el disolvente se calienta a su punto de ebullición, no se incremente innecesariamente.

La cantidad de disolvente requerida para separar un corte de hidrocarburos C<sub>4</sub>, depende de la concentración de hidrocarburos en el disolvente del fondo del absorbedor. Otras opiniones dicen que la cantidad de disolvente depende de la Temperatura en este punto. La cantidad de disolvente consumida puede reducirse manteniendo baja la temperatura de los fondos; idealmente,



esta debe ser solo unos pocos grados encima del punto de condensación de los hidrocarburos. En la tabla 2.43 aparecen el consumo de servicios -- auxiliares para este proceso.

Durante la separación se acumulan en el disolvente impurezas con alto punto de ebullición. Para prevenir que la concentración exceda un nivel dado, una pequeña cantidad de disolvente se retira continuamente del sistema y se libera de las impurezas por destilación (2, 43, 44).

Tabla 2.41

Resultados para el procesamiento de una fracción Cruda de C<sub>4</sub>

	Mezcla de Alimentación (Corte C <sub>4</sub> de una opera ción de craqueo) % en Vol.	Butadieno como pro- ducto % en Vol.
Propano-Propeno	1.6	--
Propadieno	0.25	--
Propino	0.1	0.0006
Butano-n+i	7.1	--
Buteno -1+i	46.0	0.04
Butenos -2	15.0	0.14
Butadieno - 1,3	29.7	99.8
Butadieno - 1,2	0.08	0.005
Butino - 1	0.05	--
Butino - 2	0.005	--
Vinilétileno	0.07	--
Diacetileno	Trazas	--
C <sub>5</sub>	0.11	--

Tabla 2.42

Separación de hidrocarburos C3 y C4 de 1-3 Butadieno por Destilación Extractiva con NMP

C O M P U E S T O	Tipo de Compuesto	Solubilidad 40°C m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Selectividad Butadieno/	Etapa en la cual se separa de 1-3 butadieno y el punto en que es secado.
Acetilenos y compuestos superiores	C <sub>5</sub> +	5,000	1/100	Preabsorción Degasificador Corriente lateral
Propano	C <sub>3</sub>	3.08	13.5	
1-Butano	C <sub>4</sub>	4.87	8.52	
Propileno	C <sub>3</sub> =	5.37	7.73	Absorción principal,
n-Butano	C <sub>4</sub>	9.5	4.37	
i-Butileno	C <sub>4</sub> =	15.42	2.69	Absorbedor,
Buteno -1	C <sub>4</sub> =	15.6	2.66	
Propadieno	C <sub>3</sub> ==	18.4	2.26	
Buteno - 2 Trans	C <sub>4</sub> =	20.4	2.03	Producto Superior
Buteno - 2 Cis	C <sub>4</sub> =	25.1	1.65	
Butadieno 1-3	C <sub>4</sub> ==	41.5	1.00	Producto Principal
Propino	C <sub>3</sub> ≡	43.0	1/1.09	Destilación Simple Producto Superior
Butadieno 1-2	C <sub>4</sub> ==	78.0	1/1.88	Postabsorción,
Butino - 1	C <sub>4</sub> ≡	102	1/2.46	Degasificador del
Butino - 2	C <sub>4</sub> ≡	206	1/4.97	absorbedor principal
Vinil acetileno	C <sub>4</sub> ≡	226	1/5.44	y post-absorción,
Diacetileno	C <sub>4</sub> ==	2,200	1/50	Corriente lateral

Tabla 2.43

Consumo de Servicios Auxiliares por Ton de Butadieno Producido.

Vapor	2.1	Tons.
Electricidad	250	KWh
Agua de Enfriamiento	150	m <sup>3</sup>
Condensado	0.2	m <sup>3</sup>
N-Metilpirrolidona	0.2	Kg.

FIGURA 2.22

PRINCIPIO DEL PROCESO BASF

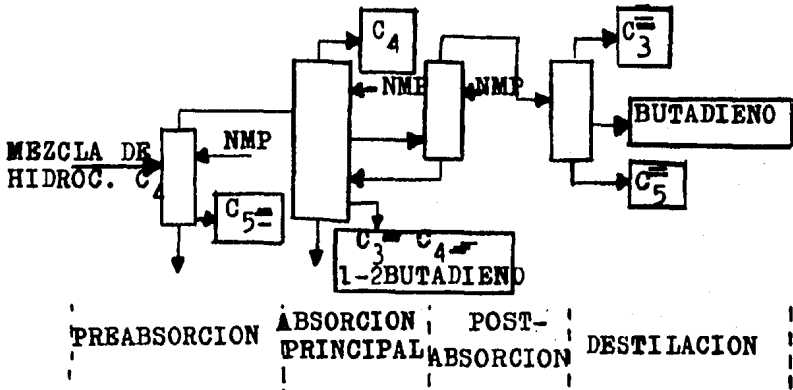


FIGURA 2.23

DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UNA SEPARACION DE HIDROCARBUROS C<sub>4</sub> UTILIZANDO NMP COMO DISOLVENTE SELECTIVO.

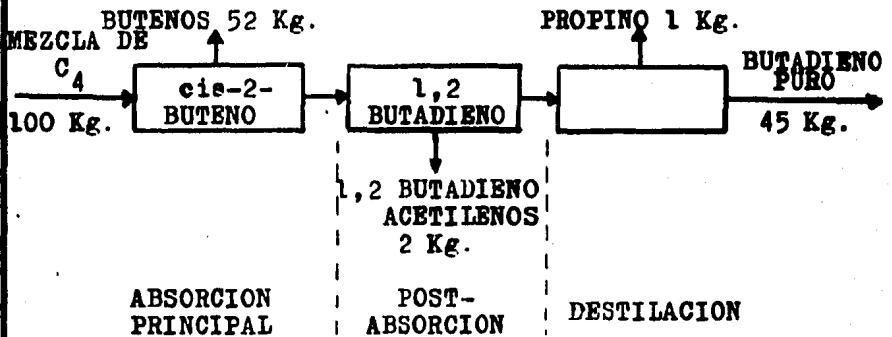
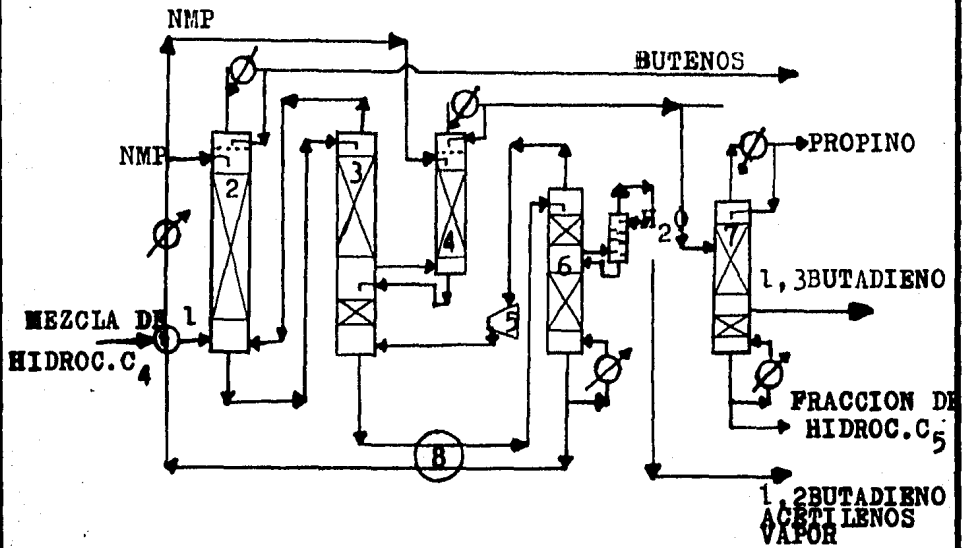


FIGURA 2.24

PROCESO BASF



- 1 VAPORIZADOR
- 2 ABSORBEDOR
- 3 AGOTADOR DE BUTENOS
- 4 SEGUNDO ABSORBEDOR
- 5 COMPRESOR
- 6 DESGASIFICADOR CON ABSORBEDOR DE GAS
- 7 COLUMNA DE BUTADIENO O COLUMNA DE PROPINO
- 8 INTERCAMBIADOR DE CALOR DE DISOLVENTE

### 2.5.2.5 Proceso de Extracción con dimetil formamida (DMF)

Este proceso está licenciado por The Japanese Geon Co. y es un sistema de destilación extractiva, que emplea como disolvente selectivo la dimetil formamida (DMF), para la recuperación de butadieno en una mezcla de hidrocarburos C<sub>4</sub>. En la tabla 2.44 se muestran algunas propiedades de este disolvente.

A continuación, se da una descripción del proceso, el cual se lleva a cabo de acuerdo con el diagrama de flujo (figura 2.25).

La corriente de alimentación después de evaporarla, se introduce en la primera columna de destilación extractiva por la parte media, mientras que el disolvente pobre se alimenta algunos platos abajo del domo de la columna.

En esta columna, la corriente de DMF extrae por el fondo los acetilenos -- ligeros, los hidrocarburos C<sub>5</sub>, 1-3 butadieno y una pequeña cantidad de -- cis-2 buteno, mientras que todos los demás componentes son separados como productos en la parte superior. El disolvente es separado completamente.

del efluente gaseoso en los platos superiores. La temperatura y presión de operación, la cantidad de disolvente reciclado y el gasto de reflujo son ajustados apropiadamente, para una separación eficiente de butanos y butenos. Parte del efluente condensado, de esta columna de destilación extractiva, que consiste principalmente de butanos, butenos e hidrocarburos C<sub>3</sub> se recicla como reflujo y el resto se recupera para usarse como combustible o como materia prima en procesos químicos.

El producto de los fondos de la columna de destilación extractiva (1) se introduce en la columna de agotamiento (2), en la cual los componentes con bajas volatilidades como butadieno, acetilenos ligeros, hidrocarburos C<sub>5</sub> son separados del disolvente rico. Parte del flujo superior es condensado como reflujo y el resto del gas es suministrado a la siguiente unidad de separación. El disolvente pobre se recicla a través del enfriador (3) a la columna de destilación extractiva (1).

El volumen de gas, suministrado a la unidad de separación de los mas solubles, se reduce al 30 o 40% del suministrado a la columna de destilación extractiva anterior (1). Los componentes más solubles que el Butadieno se separan en la columna de destilación extractiva (4), de la misma manera que en la columna de destilación extractiva (1).

El butadieno se recupera como un producto de la parte superior y se envía a la sección de destilación final. El disolvente rico, contiene los componentes más solubles como: acetilenos superiores (excepto metilacetileno), la mayor parte de los hidrocarburos C<sub>5</sub> y pequeñas cantidades de butadieno.

Este disolvente se envía a la columna de agotamiento (5) para separar los componentes más solubles, mientras que el disolvente pobre de esta columna de agotamiento se une con la corriente de la columna de agotamiento (2) y se recicla a las columnas de destilación extractiva.

El efluente de la columna de agotamiento (5) se envía a las calderas de vapor como combustible o a quemadores, después de un lavado con agua, para quitarle pequeñas cantidades de disolvente, en la torre absorbidora con agua (6). Una pequeña cantidad de disolvente acuoso es entonces enviado a la sección de recuperación del disolvente.

Una cantidad pequeña de impurezas puede estar aún presente en la fracción de butadieno, después de las dos etapas de destilación extractiva. Estas se separan en la unidad de destilación final, que consiste de una columna de separación de baja temperatura ebullición (8) y una columna de separación de alta temperatura ebullición (9). En estas unidades se separan algunos compuestos de acetileno, principalmente metilacetileno, CIS-2-buteno e hidrocarburos C<sub>5</sub>.

Una corriente lateral pequeña del disolvente circulante, se introduce en la unidad de recuperación de disolvente, donde se purifica y recicla a la corriente principal del disolvente.



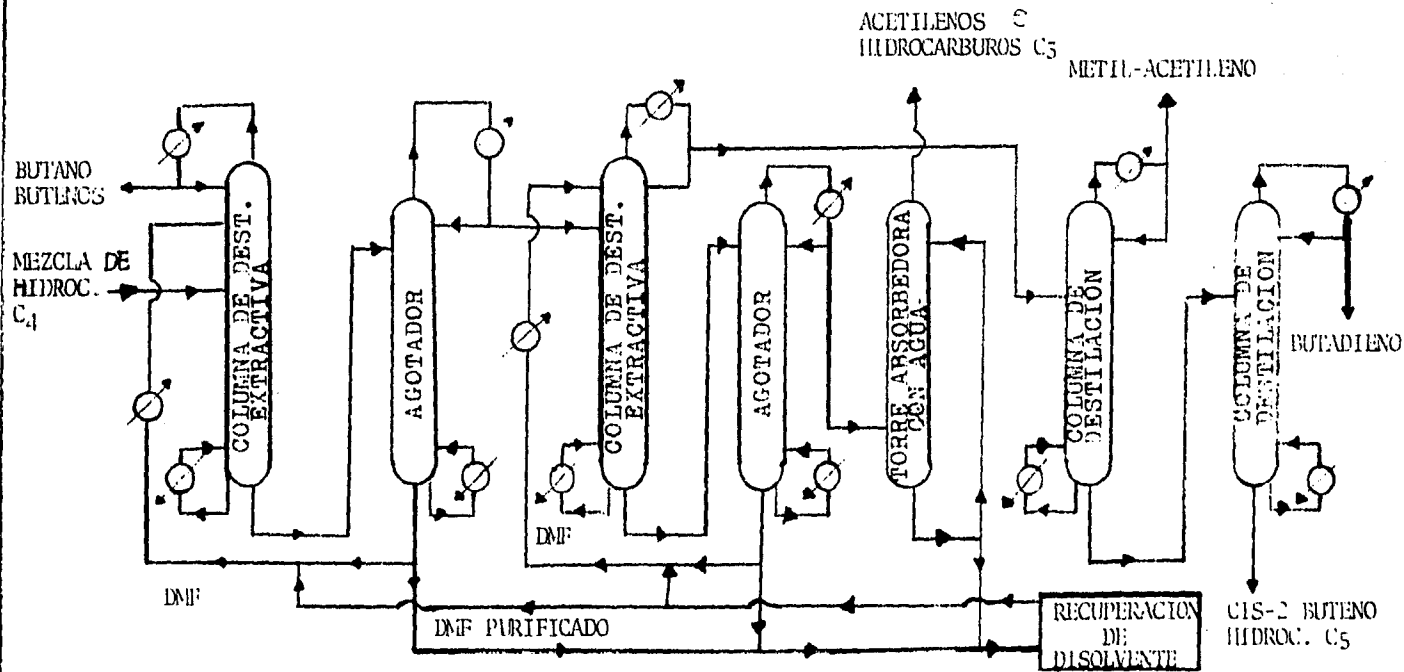
La planta entera requiere sólo tres operadores en cada turno de 8 horas.

Los dos extractores y la columna de destilación final se operan a condiciones medias de temperatura y presión; 28°C y de 4 a 5 Kg/cm<sup>2</sup>.

El material de construcción predominante para la planta es de acero ordinario, excepto para el absorbedor con agua, el cual es de acero inoxidable.

FIGURA 2.25

PROCESO JAPANESE GEON



## CAPITULO III

### ASPECTOS ECONOMICOS

### 3.1 Aspectos Económicos.

El butadieno empezó a producirse en pequeña escala en los Estados Unidos de Norteamérica en el año de 1938, pero no fué hasta mediados de la segunda guerra mundial, cuando el gobierno de esta nación preparó un plan de desarrollo comercial para producir butadieno en gran escala, como un elemento para la producción de hule sintético debido a la escacés mundial de hule natural suscitada en ese tiempo.

En la tabla 3.1 se muestra la historia de la producción de butadieno en Estados Unidos en miles de toneladas, desde el año de 1938 hasta el año de 1980; (2,47) además, se da el precio promedio anual en centavos de dólar por kilogramo, así como el valor de la producción en millones de dólares referidos al año en cuestión. En la figura 3.1 se encuentra graficada la producción contra el tiempo. Puede observarse, que la producción durante el año de 1938 fué de una tonelada, aumentando a 2000 toneladas en el año de 1942. En el año de 1945 la producción llegó a un máximo de 566,000 toneladas lo cual significa que para el período 1942-1945 tuvo un incremento de más del 500%. A partir de este año la producción disminuyó a razón de 38% anual hasta el año de 1949 produciendo solo 224,000 toneladas. A partir de este año la producción empezó a aumentar con un promedio anual de 29% hasta un máximo en el año de 1972 de 1,723,000 toneladas. De 1972 a la fecha se ha mantenido más o menos en esta producción.

Tabla 3.1

Producción de Butadieno en E.U.

Año	Producción M Ton	Valor Prom. ¢/Kg	Valor \$ M M
1938	0.001	240.3	----
1939	0.003	77.2	----
1940	0.168	79.2	0.13
1941	2.675	46.3	1.2
1942	10.886	41.9	4.5
1943	162.4	79.4	129
1944	550	65.5	360
1945	566	46.3	262
1946	487	22	107
1947	316	17.6	56
1948	300	17.6	53
1949	224	19.4	43
1950	277	18.3	51
1951	554	32.6	181
1952	502	31.1	156
1953	523	26.5	138
1954	367	30.9	113
1955	640	28	179
1956	683	31.1	212
1957	699	32.2	225
1958	662	29.5	195
1959	824	29.4	242
1960	854	28.5	243
1961	867	25.8	224
1962	973	24.9	242
1963	1049	23.6	247
1964	1130	22.9	259
1965	1222	22.7	277

Año	Producción M Ton	Valor Prom. /Kg	Valor \$ M.M.
1966	1325	22	292
1967	1209	20.9	253
1968	1342	19.4	260
1969	1417	18.5	262
1970	1409	18.5	261
1971	1416	17.6	249
1972	1723	17.2	296
1973	1650	22.0	363
1974	1674	32.1	537
1975	1180	39.7	
1976	1594	38.7	617
1977	1450	42.4	615
1978	1615		
1979	1633		
1980	1678		

Figura 3.1 PRODUCCION DE ETADIENO EN E.U.A.

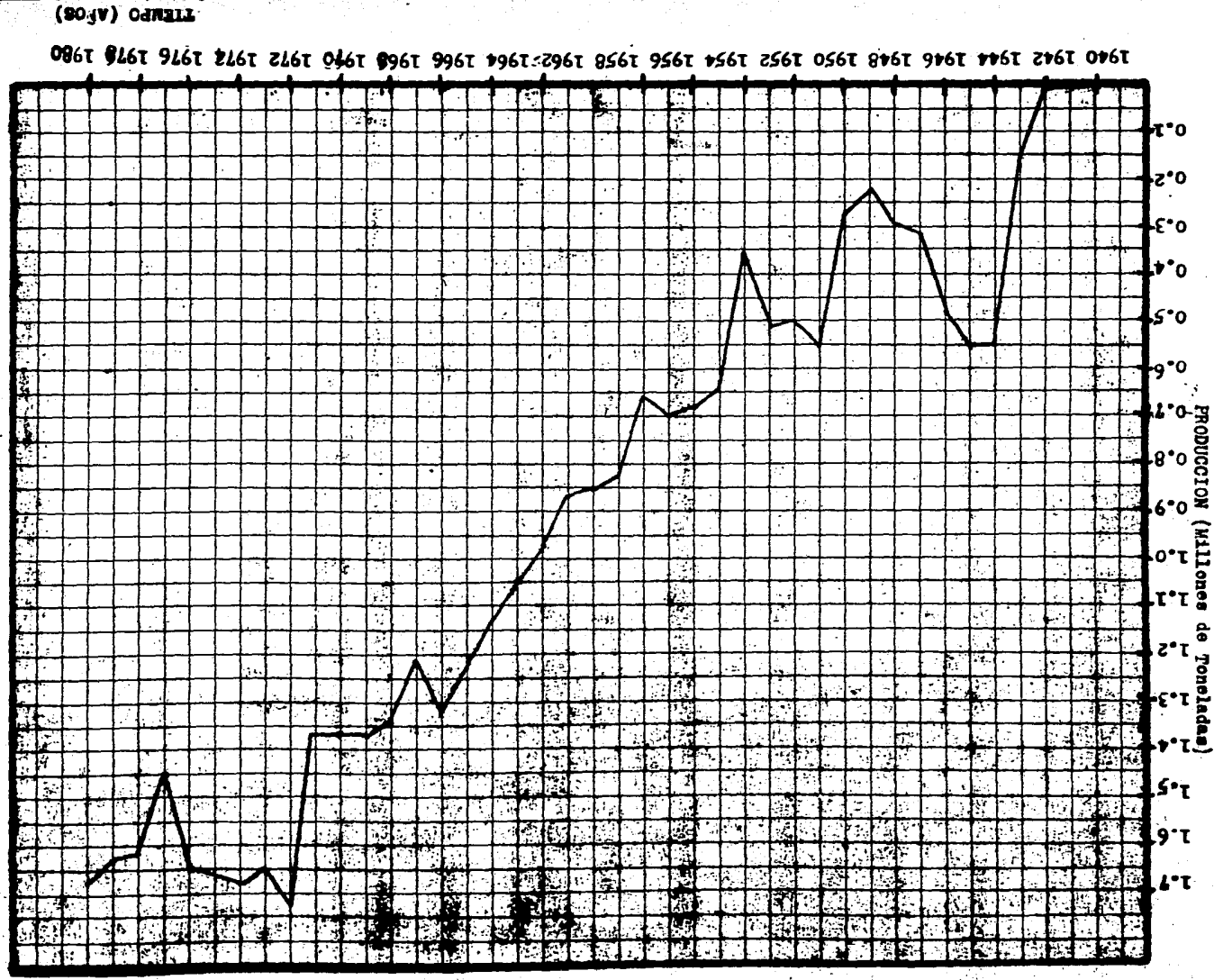
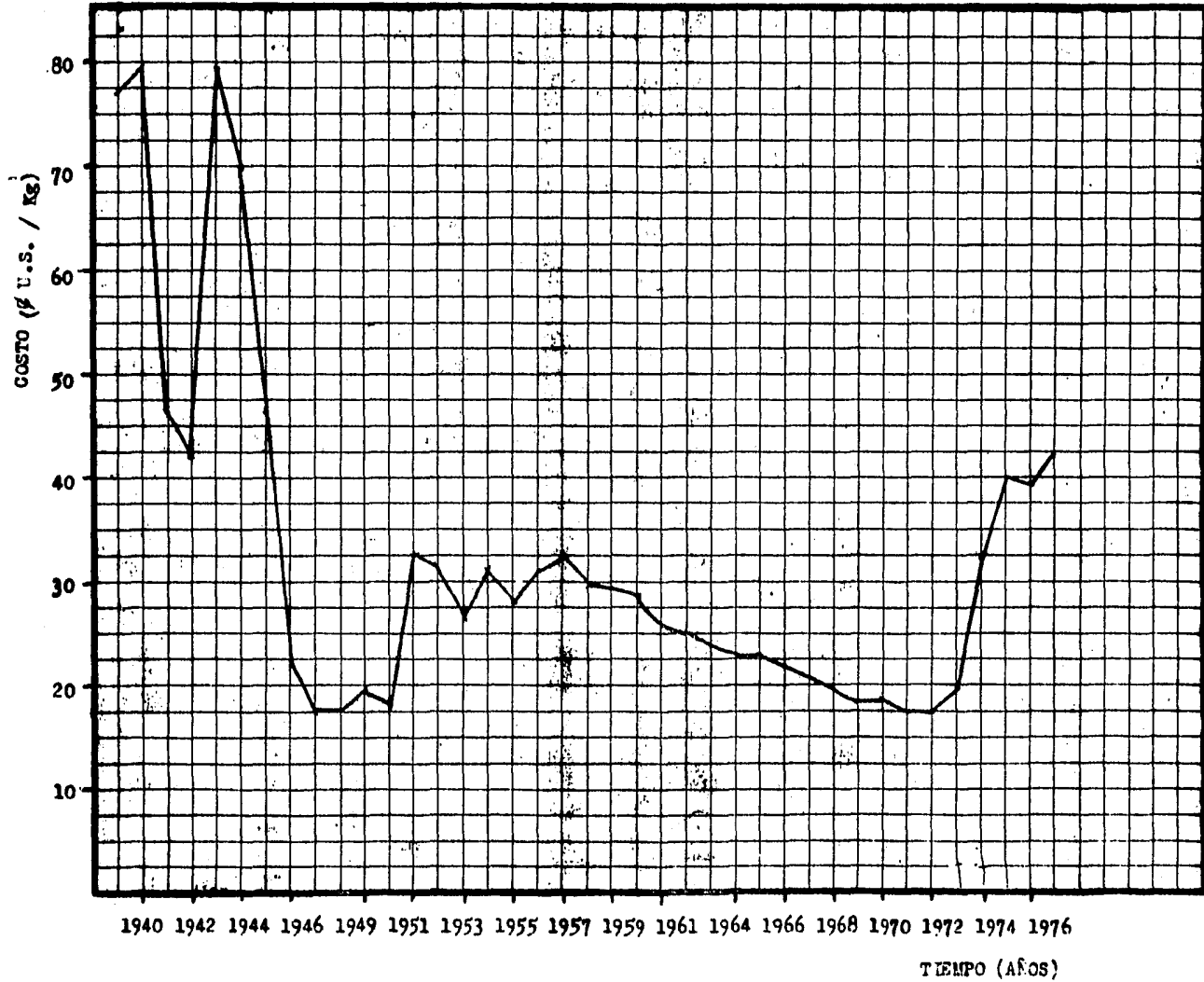


FIGURA 3 .2

GRAFICA DEL PRECIO DE VENTA





En la figura 3.2 se encuentra graficado el precio promedio de venta del butadieno en centavos de dólar por kilogramo en función del tiempo. Puede observarse que el precio de venta del butadieno ha disminuido en los Estados Unidos. Durante el año de 1938 el precio promedio de venta fue de 240.3 centavos de dólar por kilogramo y en 1972 fue de 17.2 centavos de dolar por kilogramo. Esta disminución en el precio de venta se debe a diversos factores como son:

- a) Disminución en el costo de producción por unidad de producto.
- b) Aumento en el número de productores ocasionado por la gran demanda.
- c) Aumento en la capacidad de las plantas y por consecuencia, una disminución en el costo de la inversión.

Los factores anteriores han provocado, que en el área de investigación se busquen nuevos procesos y se traten de mejorar los ya existentes, tomando como base la experiencia que ha aportado cada uno de ellos.

A partir de 1973 el precio de venta se ha incrementado debido a fenómenos inflacionarios, siendo en 1977 el precio de venta de 42.4 centavos de dólar por kilogramo. (48).

El consumo de butadieno en México se inició en 1965, año en el que la empresa Industrias Resistol S.A., empezó a producir látex de estireno-butadieno. Dos años más tarde, en 1967 Hules Mexicanos S.A. empezó a producir hule estireno-butadieno; en 1968 la empresa Negromex S.A. inició la producción de hules estereoespecíficos de estireno-butadieno y polibutadieno y en 1970 se inició la producción de hule nitrilo por Hules Mexicanos S.A. En la tabla 3.2 se muestran las empresas consumidoras de bu

Tabla 3.2

Empresas consumidoras de butadieno y capacidad instalada para la producción de hules sintéticos en el año de 1981.

Producto	Empresa	Capacidad Instalada (ton)
Hule SBR	Hules Mexicanos, S.A.	90,000
	Negromex, S.A.	
Látex	Industrias Resistol, S.A.	10,000 (1)
Estireno-butadieno		
Hule polibutadieno	Negromex, S.A.	25,000
Hule nitrilo	Hules Mexicanos, S.A.	3,000

(1) cifra correspondiente a látex sólido.

Tabla 3.3

Porcentajes del butadieno de la producción total, destinado a diversos usos en México.

Destino \ Año	1970	1975	1982
Hule SBR	70.3%	65%	63.5%
Hule polibutadieno	24.9%	28%	29.8%
Látex SBR	} 4.8%	} 6.8%	2.1%
Resinas ABS			2.3%
Hule nitrilo			2.3%

tadieno y la capacidad instalada para producir hule sintético hasta - - 1981.

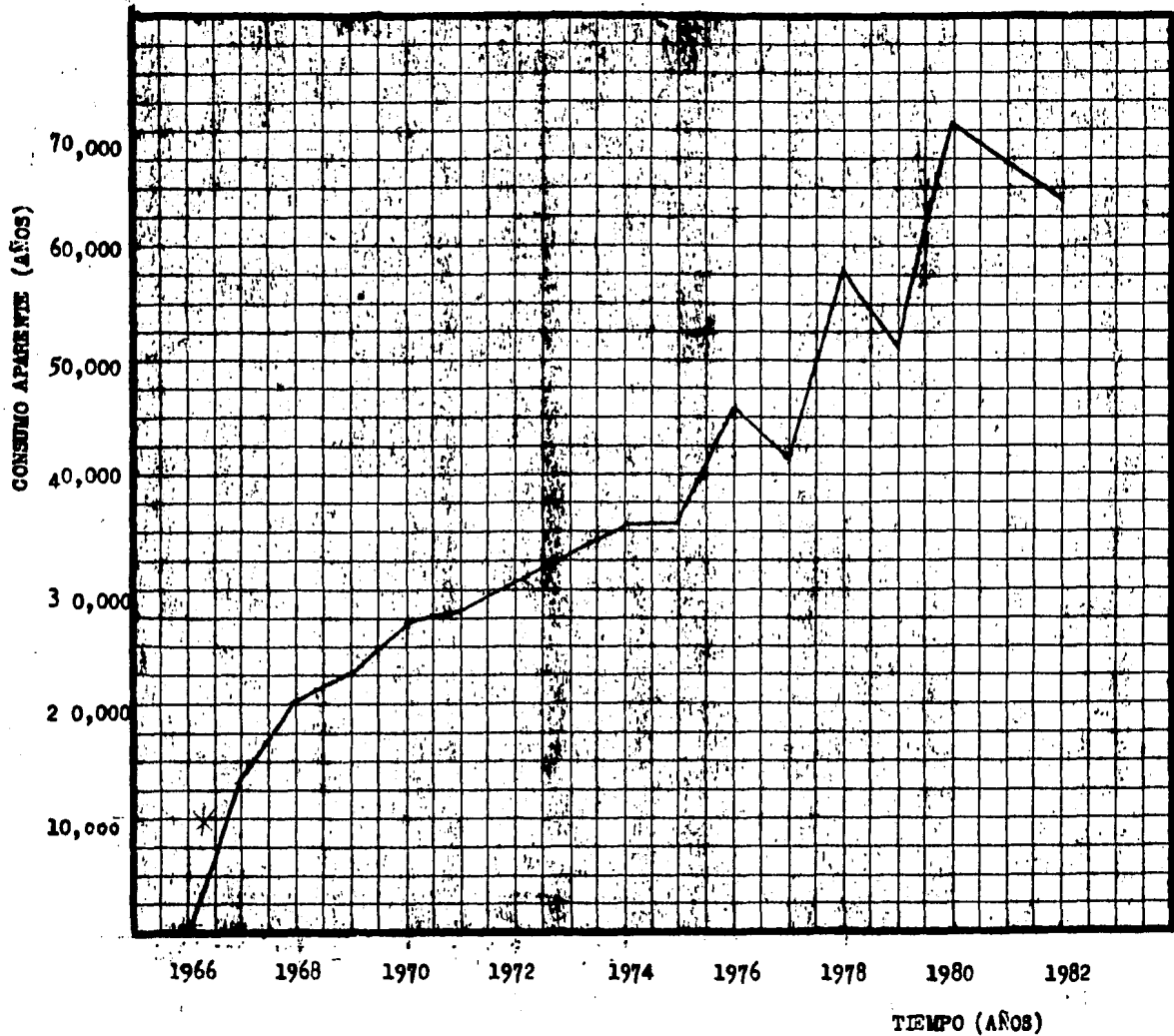
En la tabla 3.3 aparece el porcentaje de la producción de butadieno destinada a cada uso en México para los años 1970, 1975 y 1982. Puede verse que la mayor parte se destinó a la elaboración de hule estireno-butadieno, el cual consume aproximadamente un 63.5% del total de butadieno, seguido por la elaboración de hule polibutadieno con un 29.8% y el 6.7% restante a otros usos como la elaboración de látex estireno-butadieno, resinas acrilonitrilo-butadieno-estireno y hule nitrilo.

En la tabla 3.4 se muestra la producción, la importación, la exportación y el consumo aparente de butadieno en México y en la figura 3.3 se muestra una gráfica del consumo aparente contra el tiempo. El consumo de butadieno se inició en 1965. En el período 1968-1975 aumentó ininterrumpidamente con un promedio anual de 8.4%. En 1976 el consumo aumentó 27.8%, seguramente porque aumentó la producción de hules sintéticos. En el período 1976-1980 el consumo creció con un promedio anual de - - 11.7% hasta un máximo de 71,867 toneladas en 1980. A partir de este - - año, el consumo ha descendido, debido a que el principal uso de butadieno es para producir hule estireno-butadieno y hule polibutadieno y - - y la demanda de éstos depende principalmente de la industria llantera (fabricación de llantas y productos relacionados con llantas, tales como cámaras, hule para recubrimientos y materiales de reparación). Los principales factores involucrados en la demanda de llantas automotrices son: kilometraje recorrido, demanda de automóviles y tamaño del automóvil. Los automóviles de pasajeros cada vez recorren menos kilómetros -

Tabla 3.4

Producción, importación, exportación y consumo aparente en México.

Año	Producción (Toneladas)	Importación (Toneladas)	Exportación (Toneladas)	Consumo Aparente (Toneladas)
1965	--	273	--	273
1966	--	534	--	534
1967	--	13,208	--	13,208
1968	--	20,913	--	20,913
1969	--	22,278	--	22,278
1970	--	27,343	--	27,343
1971	--	27,740	--	27,740
1972	--	31,240	--	31,240
1973	--	32,818	--	32,818
1974	--	35,991	--	35,991
1975	22,037	21,506	7,489	36,054
1976	18,640	27,459	--	46,099
1977	23,321	18,574	--	41,895
1978	18,311	39,652	--	57,963
1979	17,333	34,364	--	51,697
1980	17,047	54,820	--	71,867
1981	12,261	54,976	--	67,237
1982	14,613	49,554	--	64,167



GRAFICA 3.3

GRAFICA DE CONSUMO APARENTE EN MEXICO CONTRA TIEMPO

debido a factores económicos, que incrementan los costos del viaje, como son el alto costo de la gasolina y el de los automóviles. Otro factor es la tendencia ha producir llantas radiales, las cuales ofrecen un alto kilometraje pero utilizan más hule natural y menos hule sintético que las llantas normales. Cuando una llanta radial desplaza a una llanta normal, se utiliza aproximadamente un 14% menos de hule estireno butadieno, lo cual se refleja en el consumo de butadieno.

En México se produce desde 1975 en una planta con capacidad de 55,000 toneladas anuales, localizada en la Refinería Madero. Antes de este año, la oferta se satisfacía únicamente con importaciones, las que alcanzaron su máximo en 1974 con 35,991 toneladas. La única exportación de butadieno en México fue en 1975 y consistió de 7,489 toneladas.

La planta de Ciudad Madero no ha logrado alcanzar su capacidad de diseño y por consiguiente no ha podido satisfacer la demanda interna de butadieno, por lo cual se ha tenido que seguir importando butadieno. Estas importaciones alcanzaron un máximo en el año de 1981 con un total de 54,976 toneladas.

En la tabla 3.5 se muestran datos de producción de butadieno en Japón de 1969 a 1977 produciendo en este último año 610,000 toneladas (49.50).

En la tabla 3.6 se muestra la producción de butadieno en Europa Occidental, en el período de 1965 a 1980, produciendo en este último año 1,730,000 toneladas (49.50). En la tabla 3.7 se muestra un desglose por

Tabla 3.5

Producción de butadieno en Japón

(Miles de toneladas)

<u>Año</u>	<u>M Ton/a</u>
1969	373
1970	496
1972	643
1973	652
1974	640
1975	520
1976	590
1977	610

Tabla 3.6

Producción en Europa Occidental

(Miles de toneladas)

<u>Año</u>	<u>M Ton/a</u>
1965-1968	1678
1969	738
1970	860
1973	1047
1974	1460
1978	1585
1979	1680
1980	1730

países, de la producción y la capacidad instalada en Europa Occidental durante 1973, donde se observa que Alemania Occidental es el primer -- productor de butadieno en Europa y que en general las plantas no estaban trabajando a su máxima capacidad debido a una sobreproducción de butadieno. (50).

En la tabla 3.8 se muestran las importaciones de butadieno por países durante el año de 1973, siendo los Estados Unidos el país que importó más butadieno con un total de 180,000 toneladas.

En la tabla 3.9 se muestran los precios de butadieno en centavos de -- dólar por kilogramo en Europa Occidental de 1965-1974, los cuales comparándolos con los precios en los Estados Unidos no varían apreciablemente (12).

En la tabla 3.10 se muestra la producción mundial de butadieno, excluyendo los países del bloque comunista, en miles de toneladas, alcanzando en 1978 una producción de cuatro millones de toneladas. En las tablas 3.11 y 3.12 se muestra un desglose de esta producción para 1961, 1963 y 1970, siendo Estados Unidos el mayor productor de butadieno del mundo. (1,2).



Tabla 3.7

Capacidad y producción de butadieno por países en Europa Occidental en 1973.

(Miles de toneladas)

<u>País</u>	<u>Capacidad</u>	<u>Producción</u>
Francia	306	255
Italia	345	202
Alemania Occ.	460	373
Gran Bretaña	313	217

Tabla 3.8

Importaciones de Butadieno por países en el año de 1973

(Miles de toneladas).

<u>País</u>	<u>M Ton/año</u>
U.S.A.	180
Polonia	} 50
Alemania Oriental	
Canada	} 80
Centro y Sudamerica	

Tabla 3.9

Precios del butadieno en Europa Occidental

(centavos de dolar por Kg)

Año	¢ /Kg
1965	22
1969	13-15
1972	17-20
1973	22-26
1974	40-42

Tabla 3.10

Producción Mundial excluyendo países comunistas

(miles de toneladas)

Año	M Ton/a
1961	1700
1963/1964	1930-2030
1970	6604
1974	4300
1975	3300
1976	3800
1977	3900
1978	4000

Tabla 3.11

Distribución de la capacidad mundial de butadieno excluyendo países comunistas.

(miles de toneladas)

<u>País</u>	<u>1961</u>	<u>1963/1964</u>
U.S.A. y Canada	1250	1400-1500
Europa Occ.	300	380
Otros	150	150

Tabla 3.12

Distribución de la capacidad mundial de butadieno en 1970 (excluyendo países comunistas).

	<u>Capacidad</u>	<u>Producción</u>	<u>Consumo</u>
Hemisferio Occ.	1450	1561	1586
Europa Occ.	1029	863	827
Otros países*	788	571	529

\* Australia, India, Japón, Sudáfrica.

### 3.2 Variación en las capacidades de las plantas.

En la tabla 3.13 se muestra la variación de las capacidades en las plantas para la producción de butadieno en el mundo, desde la segunda guerra mundial hasta la fecha. En esta tabla, también se indica el año de inicio de operación, el tipo de proceso empleado y la compañía licenciadora; observando la tabla puede decirse que:

Los primeros procesos comerciales fueron a partir de alcohol etílico, es tos tuvieron un gran auge en los años cuarentas pero fueron retirados años más tarde, solo se contruyeron plantas de este tipo en Estados Unidos, -- Rusia, India, Polonia y Brasil.

Los procesos de deshidrogenación de butenos, principalmente los procesos Shell y Dow tuvieron mucha demanda en Estados Unidos en el período comprendido entre 1943 y 1970.

De los procesos de deshidrogenación de buteno, el proceso Houdry ha sido el proceso que por más tiempo se ha empleado no solo en Estados Unidos, sino también en el resto del mundo. Desde su inicio en el año de 1943, - tuvo una gran demanda hasta mediados de la década de los años sesenta -- cuando disminuyó esta. En la década de los setentas solo se construyeron plantas empleando este proceso en Brasil, México y Rusia. Actualmente so lo se construye una planta en Rusia. El otro proceso de deshidrogenación de butano (proceso Phillips) sólo fué operado por la compañía licenciado ra en su planta de Texas.

Los procesos de oxideshidrogenación de butenos hicieron su aparición a fi nes de la década de los setentas. De los procesos de oxideshidrogenación existentes; el proceso BP International sólo se ha operado como planta pi loto y el proceso Phillips sólo ha sido operado por la compañía Phillips Petroleum Co. El proceso Petro-Tex OXO-D ha sido el proceso más usado y -- que presta la mayor capacidad, dos compañías operan con este proceso en - Estados Unidos: Petro-Tex Chemical Compañy y Neches Butane Products Com- pany. México tiene planeado arrancar una planta con este proceso para --- 1986.

Los procesos de extracción han ido en aumento desde su aparición en la década de los cuarenta hasta la fecha. Apareciendo primero los procesos ESSO y Phillips, más tarde el proceso Shell y por último los procesos Union Carbide, BASF y Japanese Geon. Siendo los dos últimos procesos los que actualmente tienen la mayor demanda. A partir de la década de los años setentas se han construido casi exclusivamente procesos de extracción en el mundo, empleando los procesos BASF y Japanese Geon.

Para complementar lo anterior en las tablas 3.14 y 3.15 se muestran los porcentajes de la producción total utilizando diversos procesos en Estados Unidos y Europa en varios años. Puede verse que los procesos a partir de etanol tuvieron una gran demanda en sus inicios, pero poco a poco fueron desplazados por los procesos de deshidrogenación de butano y butenos y estos a su vez están siendo desplazados principalmente por los procesos de extracción y en menor grado por los de oxideshidrogenación. De tal manera que la tendencia en Estados Unidos y en Europa es hacia los procesos de extracción. (22, 47 y 51).

Las plantas de deshidrogenación han sido paulatinamente cerradas. (50). En Japón la única planta de deshidrogenación operando con el proceso Houdry fue parada en 1967 después de haber producido cerca de 400,000 toneladas de butadieno. En 1958 Europa Occidental construyó cinco plantas, dos basadas en el proceso Houdry (en Italia y en Alemania Occidental), una en Inglaterra basada en el proceso Dow, una en Holanda basada en el proceso Shell y otra en Italia basada en el proceso Union Carbide a partir de etanol. En 1972 la única planta que quedaba era la planta Houdry de Alemania Occidental, ésta planta producía cerca del 3% de la producción total de Europa Occidental, el resto era producido por procesos de extracción.

En los Estados Unidos a partir de 1970 se han ido cerrando las plantas de deshidrogenación. En 1976 Arco Chemical Co. paró sus plantas de deshidrogenación y las sustituyó por plantas con procesos de extracción, lo mismo ha ocurrido con otras compañías. También en 1976 Petro-Tex paró sus plantas Houdry y las sustituyó por su proceso de oxideshidrogenación de butenos, lo mismo ocurrió con Neches Butano Products. Co. Phillips tam---

bién paró su planta de deshidrogenación de butano y la sustituyó por su proceso de oxideshidrogenación. El cierre de las plantas de deshidrogenación de butanos y butenos se debe principalmente a que los costos obtenidos en estos procesos exceden el precio corriente de butadieno en el mercado.

Las únicas plantas de deshidrogenación que no han sido cerradas se encuentran en los países del bloque comunista, en los Estados Unidos y en el -- hemisferio occidental, los cuales siguen deshidrogenando butano y butenos.

NOTAS a la tabla 3.13 de variación de las capacidades en las plantas para la producción de butadieno.

El costo aproximado está dado en millones de dólares.

La capacidad está dada en miles de toneladas por año:

- El prefijo "A" indica una expansión y la capacidad mostrada es la capacidad total de la planta incluyendo la nueva expansión.
- El prefijo "POR" indica un incremento de capacidad

Tipo de proceso-cada letra representa un tipo de proceso:

- A = Procesos a partir de etanol
- B = Procesos de deshidrogenación de butenos
- c = Procesos de deshidrogenación de butano
- D = Procesos de extracción.
- E = Procesos de oxideshidrogenación de butenos
- F = Procesos de oxideshidrogenación de halógenos.

Año de operación:

- (1) Construidas durante la segunda guerra mundial 1941-1944
  - (2) Construidas durante el período de 1945-1955
  - (3) Construidas durante el período de 1955-1958
  - (4) Construidas durante el período de 1958-1967
  - (5) Construidas durante el período de 1967-1970
  - (6) Construidas durante el período de 1970-1976
- \* Indica probable año de operación.

PAIS	COMPAÑIA	CIUDAD	COSTO APROX	CAPACIDAD M/TON/AÑO	AÑO DE OPERACION	TIPO DE PROCESO	LICENCIADOR
U.S.A	Carbide & Carbon Chemical Corp.	Institute, W.Va	38.5	72.5	1943	D	Carbide
U.S.A	Carbide & Carbon Chemical Corp.	Louisville, Ky.	35.0	54	1943	A	Carbide
U.S.A	Cities Service Ref. Corp.	Lake Charles, La	17.0	50	1943	B	
U.S.A	Humble Oil & Ref. Corp.	Baytown, Tex.	18.9	27	1943	B	
U.S.A	Humble Oil & Ref. Corp.	Ingleside, Tex.	4.1	12	(1)		
U.S.A	Koppers Co.	Kobuta, Pa.	60.6	73	(1)	A	Carbide
U.S.A	Neches Butane Products Co.	Port Neches, Tex.	56.5	90	1944	B	Dow,Shell/Phillips
U.S.A	Phillips Petroleum Co.	Borger, Tex.	35.0	41	1943	C	Phillips/Phillips
U.S.A	Shell Union Oil Corp.	Torrance, Calif.	18.9	27	(1)	B	Shell/ESSO
U.S.A	Sinclair Rubber Inc.	Houston, Tex.	30.9	45	1943	B	
U.S.A	Southern California Gas Co.	Los Angeles Calif.	11.5	32	(1)		
U.S.A	Standard Oil Co. Of California	El segundo, Calif.	7.9	16	1943	C	Houdry
U.S.A	Standard Oil Co. Of New Jersey	Baton Rouge, La	11.3	20	(1)	D	ESSO
U.S.A	Sun Oil Co.	Toledo, Ohio	7.1	14	1944	C	Houdry
Canada	Polymer Corp.	Sarnia, Ontario			1945	B	Dow/ESSO,
U.S.A	Copolymer Rubber & Chemical Co.	Baton Rouge, La		21	(2)	B	Dow/ESSO
U.S.A	ESSO Standard Oil Co.	Baton Rouge, La		A 34	(2)	D	ESSO
U.S.A	Humble Oil & Refining Co.	Baytown, Tex.		A 45	(2)	B	Dow/ESSO
U.S.A	Neches Butane Products Co.	Neches, Tex.		A 172	(2)	B	Dow/Phillips
U.S.A	Petroleum Chemicals Inc.	Lake Charles, La.		A 57	(2)	B	/ESSO
U.S.A	Petro-Tex Chemical Corp.	Houston, Tex.		A 82	(2)	B C	Houdry/Phillips
J.S.A	Phillips Chemical Co.	Borger, Tex		A 67	(2)	C	Phillips/Phillips
J.S.A	Shell Chemical Corp.	Torrance, Calif.			(2)	B	Shell/ESSO
J.S.A	Standard Oil Co. of California	El Segundo, Calif.		58	(2)	C	Houdry/ESSO



PAIS	COMPANIA	CIUDAD	COSTO APROX.	CAPACIDAD M/TON/AÑO	AÑO DE OPERACION.	TIPO DE PROCESO	LICENCIADOR
U.S.A	Union Carbide Chemicals Co.	South Charleston W. Va.		A 27	(2)	D	Carbide/clorex
U.S.A	Union Carbide Chemicals Co.	Texas City, Tex.			(2)		
U.S.A	Union Carbide Chemicals Co.	Seadrift., tex.			(2)		
Alemania Occ.	Chemische Werke Huels	Marl, Kreis			1957	C	Houdry
U.S.A	Allied Chemical & Dye Corp.	Tonawanda, N.Y.		4	(3)	D	
U.S.A	Copolymer Rubber & Chem.Co.	Baton Rouge, La		A 27	(3)	B	Dow/ESSO
U.S.A	Dow Chemical Co.	Midland, Mich.		16	(3)	D	
U.S.A	Dow Chemical Co.	Freeport, Tex.			(3)		
U.S.A	ESSO Standard Oil Co.	Baton Rouge, La		A 45	(3)	D	ESSO
U.S.A	Firestone Tire & Rubber Co.	Orange, Tex.		A 36	(3)	C	Houdry/ESSO
U.S.A	Humble Oil & Refining Co.	Baytown, Tex.		A 59	(3)	B	Dow/ESSO
U.S.A	Neches Butano Products Co.	Port Neches, Tex.		A 200	(3)	B	Dow/Phillips
U.S.A	Odessa Butadieno & Chem.Co.	Odessa, Tex.		45	(3)	C	Houdry/ESSO
U.S.A	Petroleum Chemicals Inc.	Lake Charles, La.		A 73	(3)	B	/ESSO
U.S.A	Petro Tex Chemical Corp.	Houston, Tex.		A 181	(3)	B,C	Houdry/Phillips
U.S.A	Phillips Chemical Co.	Borger, Tex.		A 100	(3)	C	Phillips/Phillips
U.S.A	Shell Chemical Corp.	Torrance, Calif.		A 65	(3)	B	Shell/ESSO
U.S.A	Standard Oil Co. of California.	El Segundo, Calif.		A 15	(3)	C	Houdry
U.S.A	Texas Butadiene & Chemical Co.	Channelview, Tex.	30.0	73	(3)	C	Houdry/Phillips
U.S.A	Union Carbide Chem's Co.	Seadrift, Tex.		A 32	(3)	D	
U.S.A	Union Carbide Chem'S Co.	Texas City, Tex.					
U.S.A	Copolymer Rubber & Chem. Co.	Baton Rouge, La.		A 54	(4)	B	Dow
U.S.A	Dow Chemical Co.	Midland Mich. Freeport. Tex.		A 32	(4)	D	
U.S.A	Enjay Chemical Co.	Baton Rouge, La.		50	(4)	D	
U.S.A	Enjay Chemical Co.	Baytown, Tex.		30	(4)	B	Dow
U.S.A	Du Pont	Orange, Tex.		18	(4)	D	
U.S.A	El Paso Natural Gas Prod.	Odessa, Tex.		A 59	(4)	C	Houdry/ESSO
U.S.A	Firestone Tire & Rubber	Orange, Tex.		A 100	(4)	C	Houdry/ESSO

			APROX	M/TON/ANO	OPERA- CION.	PROCESO	
U.S.A	Mobil Chemical	Beaumont, Tex.		21	(4)	D	
U.S.A	Mousento	Alvin, Tex.		45	(4)	D	
U.S.A	Neches Butane Products Co.	Port Neches Tex.		A 304	(4)	B	
U.S.A	Columbia Carbon Co.	Lake Charles, La		A 73	(4)	B	
U.S.A	Phillips Chemical Co.	Borger, Tex.		A 102	(4)	C	Phillips/Phillips
U.S.A	Petro-Tex Chemical Corp.	Houston, Tex.		A 227	(4)	E C	Petro Tex Houdry
U.S.A	Sinclair Rubber Inc.	Channelview, Tex.		A 118	(4)	C	Houdry
U.S.A	Union Carbide Chemicals Co.	Institute, W. Va		A 9	(4)	D	
U.S.A	Union Carbide Chemicals Co.	Seadrift, Tex.		A 32	(4)	D	
U.S.A	Union Carbide Chemicals Co.	Texas City, Tex.		A 14	(4)	D	
U.S.A	Tidewater & International Latex.	Delaware City, Del.		6	(4)	D	
Japón	Japanese Geon Co.	Tokuyama	1.76	30	1965	D	Japanese Geon
Polonia	Polimex	Plock		60	1967	C	Houdry
Francia	Shell	Berre, S.		40	1967	F	Shell
Brasil	Petróleo Brasileiro	Rio de Janeiro		36.4	1968	C	Houdry
Francia	ESSO Standard	Port Jérôme		45	1968		Shell
Alemania Occ.	Erdölchemie	Dormagen		75	1968	D	BASF
Alemania Occ.	Rheinische Olefinwerke GmbH	Wesseling		45	1968		Shell
Inglaterra	BP Chemicals (U.K.)	Grangemouth	4.5	45	1968	D	Shell
Inglaterra	Imperial Chemical Ind.	Wilton		80	1968	D	BASF
Inglaterra	Shell Chemical U.K.	Carrington		100	1968	D	Shell
Japón	Japan Synthetic Rubber	Chiba		50	1969	D	Shell
U.S.A	El paso Products Co.	Odeesa, Tex.		A 68	(5)	C	Houdry
U.S.A	Getty Oil Co.	Delaware City, Del		18	(5)	D	
J.S.A	Neches Butane Products Co.	Port Neches, Tex.		327	(5)	B	
J.S.A	Union Carbide	Ponce, P. R.		14	(5)	D	Union Carbide
J.S.A	Union Carbide	Taft, La		41	(5)	D	
J.S.A	Phillips Petroleum Co.	Borger Texas		125	1970	E	Phillips

PAIS	COMPAÑIA	CIUDAD	COSTO APROX	CAPACIDAD M/TON/AÑO	AÑO DE OPERACION.	TIPO DE PROCESO	LICENCIADOR
Italia	ANIC	Ravenna			1970	D	Phillips
Rumania	Industrialimport	Pitesti		16	1970	D	BASF
Polonia	NZRIP	Plock			1970	D	Phillips
Puerto Rico	Puerto Rico Olefins	Penuelas		90	1971	D	Shell
Italia	Mantecatini Edison SpA	Port Marghera		100	1971	D	Shell
Japón	Chiba Butadiene Ind.	Chiba		55	1971	D	Japanese Geon
Japón	Japan Synthetic Rubber Co.	Kashima		50	1971	D	BASF
Inglaterra	Shell Chemical U.K	Carrington		100	1972	D	Shell
Alemania Occ.	Bunawerke Huls Gmb H	Marl		A 200	1972	D	BASF
Holanda	Shell Netherland Chemie	Moerdijk		100	1972	D	Shell
Japón	Kasei Mizushima Petrochemical	Mizushima		75	1972	D	BASF
Corea del Sur.	Korea Oil Corp.	Ulsan		19	1972	D	Shell
U.S.A	Petro-Tex Chemical Co.	Houston		A 250	1972	E	Petro-Tex
Brasil	Petroquimica Uniao	Capuara		50	1972	D	BASF
Francia	Naphtachimie	Lavera.		80	1972	D	BASF
Holanda	Dutch State Mines-Holland	Beek		70	1972	D	Japanese Geon
U.S.A	Exxon Chemical Co.	Baton Rouge, Tex.		A 150	1973	D	Japanese Geon
Italia	Montedison SpA	Brindisi		100	1973	D	Shell
España	Galatrava	Puertollano	4.0	Por 32	1973	D	Japanese Geon
Alemania Occ.	Chem Werke Huls	Marl		A 140	1973	D	BASF
México	PEMEX	Madero	25.6	55	1974	C	Houdry/Shell
Finlandia	Neste Oy	Porvoo		20	1974	D	Shell
Francia	Co. Petrochimie	Gonfreville		57.5	1974	D	BASF
Francia	ATU Chimie	Gonfreville		46	1974	D	BASF
Holanda	Shell International Chemie	Moerdijk		100	1974	D	Shell
Rusia	Technosimport	Nizanekamsk		90	1974	C	Houdry/Japanese G.
Alemania Occ.	Erdolchemie Gmb H	Koln		150	1974	D	BASF
Alemania Occ.	Rheinische Olefinwerke	Wesseling		130	1974	D	BASF
Alemania Occ.	Erdolchemie Gmb H	Dormagen		150	1974	D	BASF

PAIS	ORIGEN	APROX. M/TON/AÑO	OPERACION.	PROCESO
Japón	Osaka Butadieno Co.		100	1974 D Japanese Geon
Brasil	Petroquisa		Por 10	1974 C Houdry
Rusia	Technosimport		100	1975 C Houdry/Japanese G.
Inglaterra	BP Chemical International LTD		60	1975 D Shell
Turquia	Petkim Petrokimys AS		33	1975 D Shell
Taiwan	Chinese Petroleum		35	1975 D Japanese Geon
U.S.A	Amoco Chemicals		90	(6) D
U.S.A	Copolymer Rubber Co.		A 73	(6) B Dow
U.S.A	Dow Chemical Co.		A 45	(6) D
U.S.A	Mobil		A 36	(6) D
U.S.A	Monsanto		A 54	(6) D
U.S.A.	Shell Chemical Co.		118	(6) D
U.S.A	Union Carbide		A 21	(6) D
U.S.A	Union Carbide		A 32	(6) D
U.S.A	Union Carbide		A 27	(6) D
U.S.A	Union Carbide		A 68	(6) D Union Carbide
Brasil	Fabor Fabr. Borracha	1.0	A 120	1976 D
Rusia	Techmasimport			1976 D Japanese Geon
China	China National Tech. Import		45	1976 D Japanese Geon
Japón	Japan Synthetic Rubber Co.		95	1976 D BASF
U.S.A	Arco Chemical Co.		Por 73	1977 D Arco
U.S.A	Neches Butane Products Co.			1977 E Petro-Tex.
Brasil	Petroquisa		Por 32	1977 C Houdry
España	Calatrava		50	1977 D Japanese Geon
U.S.A	Arco Chemical Co.		Por 130	1977 D Arco
Brasil	Du Pond. Ind. Quimica		52	1977 D Dunlop
Brasil	Copene		52	1978 D Japanese Geon
Checoslovaquia	Technoexport CSR		60	1978 D Japanese Geon
India	Indian Petrochemical		20	1978 D UOP

####

PAIS	COMPANIA	CIUDAD	COSTO APROX.	CAPACIDAD M/TON/AÑO	AÑO DE OPERA- CION.	TIPO DE PROCESO	LICENCIADOR
Inglaterra	BP Chemical International LTD	Wilton	24	90	1979	D	BASF
U.S.A	Exxon Chemical Co.	Baton Rouge, La		Por 18	1979	D	Japanese Geon
España	Calatrava	Tarragona		50	1979	D	Japanese Geon
U.S.A	Shell Chemical Co.	Norco		230	1980	D	Shell
U.S.A	El Paso Products Co.	Corpus Christi		90	1980	D	Japanese Geon
U.S.A	Exxon Chemical Co.	Baytown		113	1980	D	Japanese Geon
U.S.A	Petro-Tex Chemical Co.	Houston		A 205	1980	D	Japanese Geon
Polonia	Polimez Cekop	Plock		40	1980	D	Japanese Geon
Corea del Sur	Korea Synthetic Rubber	Yeo-Cheon		50	1980	D	BASF
Portugal	Co. National Petroquimica	Sines		44	1981	D	Japanese Geon
Brasil	Copesul	Triunfo		77	1982	D	Japanese Geon
Austria	OEMV AG	Shewechat		47	*1983	D	BASF
Yugoslavia	Fabrika Sitetickog Kauchuka O.	Zrenjanin		45	*1983	D	Japanese Geon
Iran	Iran Japan Petrochemical Co.	Bandar Khomeini		25	*1983	D	BASF
Iran	National Petrochemical Co. Iran	Bandar Khomeini		25	*1983	D	
Pakistan	Pakistan Petrochemical LTD	Karachi		14	*1983	D	
Singapur	Petrochemical Corp. Singapore	Merbau Island		52	*1983	D	Japanese Geon
Taiwan	Chinese Petr.	Lin Yuan		5.5	*1983	D	Japanese Geon
China	China National Tech. Import	Nanjing			*1984	D	Japanese Geon
China	China National Tech. Import	Nanjing			*1984	D	Japanese Geon
China	China National Tech. Import	Shengli			*1984	D	Japanese Geon
Corea del Sur	Korea Synthetic Rubber	Lin Yuan		5.5	*1984	D	BASF
Rusia	Techmasimport	Tobolsk		180	*1985	C	Houdry
Alemania Occ.	Union Rheinische Braun	Wesseling		100	*1985	D	BASF
Lybia	Azzawiya Oil Rfg. Co.	Ras Lanuf		130	*1985	D	BASF
China	China National Tech. Import.	Daqing		31	*1985	D	Japanese Geon
India	W Bengal Ind. Develop.	Holdia		16	*1986	D	
México	PEMEX	Morelos		74	*1986	E	Petro-Tex/Japanese Geon.

#####

TABLA 3.14

· PORCENTAJE DE BUTADIENO OBTENIDO POR DIVERSOS PROCESOS EN ESTADOS UNIDOS

	1943	1944	1945	1955	1958	1960	1965	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1979	1980
ALCOHOL	71	60	37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
*Deshidrogenación de butenos				66.9	49.2		51.2								
Deshidrogenación de butanos	29	40	63	22.2	41.6		33.3								
Procesos de extracción				10.9	9.2	9.4	15.5	25.5	32	34.5	38.8	40.8	42	58	68

\* Los valores a partir de 1970 también incluyen los procesos de oxidehidrogenación de butenos

TABLA 3.15

PORCENTAJE DE BUTADIENO OBTENIDO POR DIVERSOS PROCESOS EN EUROPA

	1965	1969	1970
Procesos de deshidrogenación de butanos y butenos.	60	30	12
Procesos de extracción	40	70	88

CAPITULO IV

COMPARACION TECNICA

4.1 Este capítulo tiene como objetivo comparar desde el punto de vista técnico todos los procesos que se han descrito anteriormente, con excepción de los procesos que utilizan como materia prima etanol, los cuales no se compararán ya que por ser procesos antiguos y que tuvieron un tiempo corto de vida, no se tienen reportados muchos datos acerca de la operación de los mismos.

Para un mejor análisis de los procesos, estos se han dividido en cuatro grupos: procesos de deshidrogenación de butenos, procesos de deshidrogenación de butano, procesos de extracción y procesos de oxideshidrogenación.

Para llevar a cabo una mejor comparación, los procesos se compararán primeramente por grupos y posteriormente se hará una comparación entre grupos como sigue:

Comparación entre los procesos de deshidrogenación de butenos y los de butano.

Comparación entre los procesos de deshidrogenación y los de oxideshidrogenación.

Los procesos de extracción no se comparan con los demás procesos, debido a que para aplicarlos es necesario contar con una materia prima que tenga un cierto contenido de butadieno, lo cual no sucede para los otros; además, estos procesos están incluidos dentro de los otros métodos, ya que sirven para llevar a cabo la separación y la purificación del butadieno de la corriente mezclada de hidrocarburos de la serie --



C<sub>4</sub> que sale como producto principal de los procesos.

#### 4.2 Comparación de los procesos de deshidrogenación de n-butano.

Existen dos procesos de deshidrogenación catalítica de n-butano para producir butadieno. Estos procesos fueron introducidos a Estados Unidos durante la segunda guerra mundial. El proceso Houdry ha sido el más utilizado, no solo en Estados Unidos sino también en el resto del mundo; mientras que el proceso Phillips solo fue utilizado por la Compañía Phillips en su planta de Texas.

En la tabla 4.1 se presenta una comparación de estos procesos. La diferencia principal entre los dos, radica en que las reacciones de deshidrogenación de n-butano a n-butenos y de n-butenos a butadieno para el proceso Houdry, toman lugar en el mismo reactor y el n-butano es deshidrogenado a butadieno en una operación adiabática en un solo paso. Esta operación se lleva a cabo en un reactor adiabático de lecho fijo, con un catalizador de cromo-alúmina a una temperatura de 530-650°C. En tanto que el proceso Phillips requiere de las siguientes etapas:

(1) Deshidrogenación de n-butano a n-butenos, la cual se lleva a cabo en un reactor multitubular isotérmico con un catalizador de cromo-alúmina a 590°C; (2) recuperación y purificación de los n-butenos, la cual se lleva a cabo recuperando primero el gas absorbiéndolo en un aceite y segundo concentrando los butenos, lo cual se hace por destilación extractiva y (3) deshidrogenación de los n-butenos a butadieno, la cual se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo con un catalizador Phillips

1490 (bauxita, óxido de hierro) a una temperatura de 650°C.

El proceso Phillips tiene la ventaja de usar butano como alimentación. Sin embargo, en la primera etapa (deshidrogenación de n-butano) se presentan problemas de transferencia de calor, que requieren del uso de muchos tubos de catalizador y equipo adicional para generar y circular el gas de chimenea para poder mantener las condiciones de operación -- aproximadamente isotérmicas. En su segunda etapa (deshidrogenación de n-butenos) tiene la ventaja de no requerir regeneración. Este proceso presenta mayores rendimientos que el proceso Houdry.

El proceso Houdry aparte de emplear butano como alimentación tiene como ventaja adicional, el de ser un método de deshidrogenación en una sola etapa. Además, este proceso permite una considerable flexibilidad en la manufactura de butenos o butadieno.

TABLA 4.1

COMPARACION DE PROCESOS DE DESHIDROGENACION DE  
N-BUTANO

Houdry  
(una etapa)

Reactor de lecho fijo, adiabático  
catalizador : cromo- alúmina

Espacio velocidad: 1-3 V/V/H<sup>1</sup>

Temperatura: 600°C

Presión : 2-3 psia

Regeneración: Requiere reactivación periódica con aire precalentado cada 15 minutos de operación seguido por purgado y regeneración.

Selectividad: 55-65%  
Conversión : 30 %  
Rendimiento por paso 16-20%

Phillips  
(dos etapas)

1. Deshidrogenación de butano  
Reactor multitubular isotérmico  
catalizador : cromo- alúmina

Conversión : 30% mol/paso  
Selectividad : 83-87% mol  
Rendimiento por paso: 25 - 26%  
(producción de butenos y butadieno).

Temperatura: 535°C  
Regeneración : 1 hr operación /1hr regeneración,  
Requiere reactivación con una mezcla aire-gas de chimenea conteniendo 2-3% de oxígeno.

2. Purificación de Butenos.  
Recuperación de gas : absorción con aceite;

Concentración de butenos; Destilación extractiva,

3. Deshidrogenación de butenos.  
Reactor de lecho fijo, adiabático  
Catalizador : Phillips 1490

Conversión : 27% mol/paso  
Selectividad: 76% mol  
Temperatura : 650°C  
Rendimiento por paso= 20.5%

1. V/V/H= volumen de butano líquido/volumen de catalizador/hora.

#### 4.3 Comparación de los procesos de deshidrogenación de n-butenos.

Los procesos de deshidrogenación catalítica de n-butenos difieren principalmente en el tipo de catalizador usado, modo de operación (cíclico o continuo) y en la relación conversión/selectividad obtenida.

En la tabla 4.2 para propósitos ilustrativos se muestra una comparación de los datos de operación representativos con los catalizadores: ESSO 1707, Shell 105, Shell 205, Dow B y Phillips 1490.

Los catalizadores Shell y Phillips son para una operación continua, - - mientras que los catalizadores ESSO y Dow requieren un cuidadoso control del ciclo de reacción y regeneración.

El catalizador ESSO fue desarrollado durante la segunda guerra mundial dando un 20-40% de conversión y selectividad de 70% o más en presencia de vapor. Este catalizador contenía óxido férrico como el ingrediente activo, junto con otros óxidos ( $K_2O$ ,  $CuO$  y  $MgO$ ) para darle estabilidad. Años más tarde éste fué sustituido por el Shell 105 y éste a su vez fué reemplazado por el Shell 205, el cual es una forma mas básica del Shell 105. El Shell 205 requiere una menor relación vapor/buteno que su predecesor. La profundidad del lecho catalítico con este catalizador es de 32-36 pulgadas, con un espacio velocidad de 500 volúmenes de butenos a condiciones estandar, por hora. por volumen de catalizador la regeneración del catalizador se efectúa pasando vapor sobrecalentado sobre el catalizador. La alta relación vapor/hidrocarburo de 8/1 durante la reacción mantiene en un mínimo la formación de coque y cualquier cantidad de carbón residual es separada por la reacción de gas de agua

durante la regeneración. Con el viejo catalizador ESSO 1707 la regeneración requería de un ciclo de una hora de reacción y una hora de regeneración. Con el Shell 205 el tiempo de regeneración normal es de una hora por cada 24 horas de operación.

El catalizador Phillips 1490 contiene bauxita y óxido de hierro, éste es usado con condiciones de operación en el mismo nivel que el Shell 205, con un espacio velocidad de 300-400 y profundidades de lecho catalítico de 36-38 pulgadas. Este catalizador es el único que no requiere vapor para el período de regeneración.

El catalizador Dow B, permite dehidrogenaciones de n-butenos a butadieno con selectividades del orden de 90% a niveles de conversión de -- 45-55% por paso. Esta relación selectividad/conversión es considerablemente mejor que la de los otros catalizadores de deshidrogenación de butenos, lo cual permite un ahorro de capital, pero requiere más vapor por kilogramo de producto, debido a su alta relación de alimentación vapor/hidrocarburo y tiene que ser operado en un ciclo de 0.5 a dos horas de reacción por ciclo de regeneración, siendo preferibles los ciclos de tiempo pequeños. La regeneración se lleva a cabo con aire y vapor. Debido a la tendencia del catalizador a producir grandes cantidades de subproductos como cetonas y acetilenos, deben de hacerse algunas modificaciones al equipo usual de recuperación y purificación de butadieno. También la operación deberá ser controlada cuidadosamente, para evitar fugas en el reactor y pérdidas del catalizador.

Los catalizadores disponibles para la deshidrogenación de n-buteno a --butadieno son:

El Shell 205, el Dow B y el Phillips 1490, la selección de uno de ellos depende de las condiciones particulares de la planta y la economía dictada con esto.

TABLA 4.2

COMPARACION DE LOS PROCESOS DE DESHIDROGENACION DE BUTENOS

Catalizador	ESSO 1707	Shell 105	Shell 205	Dow B	Phillips 1490
Temperatura °F	1150-1250	1150-1250	1150-1250	1100-1250	1150-1250
% Conversión/paso	20- 40	20- 30	26- 28	45- 55	27- 33
% Selectividad a butad.,	> 70	70- 80	73- 75	90	69- 76
Vapor/buteno mol/mol	14-18/1	10-18/1	8/1	18-20/1	9-12/1
Frecuencia de regeneración	1hr/1hr	1hr/7 días	1hr/día vapor	1 1/2-2hrs de opn. vapor y aire.	ninguno
Espacio velocidad V/H	125- 225	-	500	100- 200	380- 400
Presión psig.					
Arriba del lecho	7-11	-	7-11	10-15	-
Abajo del lecho	2-4	-	2-4	-	-
Parcial mmHg	60-80	-	60-80	152	-
Composición	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con K <sub>2</sub> O, CuO, MgO	Oxidos de FeCr con K <sub>2</sub> O	70% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 27% K <sub>2</sub> O 3% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>8</sub> Ni(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /bauxita
Profundidad del lecho catalítico	-	-	32-36	> 36	36-38
Modo de operación	Cíclico	Continuo	Continuo	Cíclico	Continuo

% conversión/paso= 100 (buteno desaparecido/buteno alimentado/paso)

% selectividad a butadieno= 100(moles butadieno formado/moles butano desaparecido).

Espacio velocidad V/H/V (volumen de n-buteno como gas a condiciones estandard por hora por volumen de catalizador.

#### 4.4 Comparación de los Procesos de Extracción.

Los procesos disponibles para la recuperación y purificación de butadieno por destilación extractiva, difieren principalmente en la complejidad del proceso y el tipo de disolvente. La selección y comparación de los distintos disolventes usados es difícil, ya que los datos reportados varían en: la composición de la corriente de alimentación, localización de la planta, especificaciones del producto, los factores de estimación para equipos, tipo de moneda, los diferentes servicios auxiliares incluidos, capacidades de plantas, etcétera. Para poder hacer una buena comparación sería conveniente hacer un pacto de secrecía con todos los licenciadores, en el que se especificara principalmente la corriente de alimentación, localización de la planta y las especificaciones del producto.

Para que un disolvente selectivo pueda usarse en un proceso de separación, deberá tener suficiente poder de disolvencia para todas las sustancias que serán separadas y una buena selectividad para el trabajo de separación particular. La selectividad a butadieno deberá estar entre 1.5 - 1.7. Lo cual es equivalente a una diferencia en el punto de ebullición de 10-15° C en destilación simple. Para selectividades menores, la separación por destilación simple es difícil, ya que esto exige grandes cantidades de disolvente o un gran número de etapas (platos) o ambas.

La selectividad  $S$  está definida como:

$$S = \frac{\alpha_B}{\alpha_K}$$

$\alpha_B$  = Solubilidad de 1,3 butadieno  
 $\alpha_K$  = Solubilidad del componente en cuestión.

Una medida de la cantidad de disolvente requerida, está dada por el factor de eficiencia  $F$ , que toma en cuenta la solubilidad y la selectividad.

$$F = \alpha_B (\alpha_B / \alpha_K - 1) = \alpha_B (S - 1)$$

En ésta ecuación, debe usarse la selectividad  $S$  para un componente clave., porque ese requerirá la mayor cantidad de disolvente. Una fuente de error al comparar varios disolventes, es usar la selectividad para un componente que puede ser fácilmente separado, como por ejemplo, 1-buteno o usar la selectividad para todos los butenos en general.

En la tabla 4.3 se presentan 9 ejemplos de separación para 6 procesos de separación; puede verse que:

- a) El rendimiento de recuperación de butadieno varía de 96 - 98% (no es económico operar con mayores rendimientos de recuperación)
- b) La concentración de 1-3 butadieno en la alimentación varía entre 16.7 y 50.6% en volúmen. Los valores mas bajos corresponden a fracciones  $C_4$  provenientes de las plantas de deshidrogenación catalítica de butanos o butenos, mientras que los demás corresponden a fracciones en operaciones de craqueo.



- c) La concentración de butadieno purificado varía de 98.5 -98.8% -- (los efectos de la purificación y separación de acetilenos estan anotados también en la tabla 4.3).
- d) El contenido de vinilacetileno es reducido de un 0.5% en la alimentación, a un máximo de 50 ppm o a trazas solamente.

Componente	BASF				JAPANESE GEON				ESSO				PHILLIPS		SHELL		UNION CARBIDE Dimetila-cetamida.	
	N- metil pirrolidona				Dimetil Fornamida				Acetato cuproamónico				Furfural.		Acetonitrilo.			
	EJEMPLO 1	EJEMPLO 2	EJEMPLO 1	EJEMPLO 2	EJEMPLO 1	EJEMPLO 2	EJEMPLO 1	EJEMPLO 2	EJEMPLO 1	EJEMPLO 2	EJEMPLO 1	EJEMPLO 2	A	P	A	P	A	P
Propino (C <sub>3</sub> )	0.65	-	-	-	0.13	&	4.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propileno (C <sub>3</sub> )	1.4	-	-	-	0.92	-	-	-	1.05	-	0.2	0.3	-	-	250	-	-	-
Propano (C <sub>3</sub> )	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propadieno (C <sub>3</sub> )	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isobutano (C <sub>4</sub> )	1.50	&	1.1	-	*	-	0.9	-	-	-	-	-	5.8	-	-	-	-	-
1-Buteno (C <sub>4</sub> )	12.4	0.07	11.5	-	17.2	&	46.7	&	10.6	-	#	#	29.8	0.2	-	-	-	-
Isobuteno (C <sub>4</sub> )	31.7		19.5	-	27.7				26.3	-	4.9	0.2	6.8	0.5	-	-	-	-
1,3-Butadieno (C <sub>4</sub> )	36.6	99.8	50.6	99.8	39.1	99.5	30.4	99.2	48.0	99.5	16.7	98.5	26.2	98.5	42.5	99.5	45.0	99.6
N-butano (C <sub>4</sub> )	6.30	&	3.7	-	4.1	-	8.8	-	5.8	-	15.3	-	15.1	-	-	-	-	-
Trans Buteno-2 (C <sub>4</sub> )	5.3	0.12	7.6	-	6.04	&	5.30	&	3.8	-	62.8	1.0	13.0	0.6	-	-	-	-
Cis Buteno-2 (C <sub>4</sub> )	3.10		5.6	0.22	4.48	0.4-0.5	3.00	0.8	4.5	-			3.3	0.2	-	-	-	-
Vinilacetileno (C <sub>4</sub> )	0.10	100'	40'	&	0.14	&	0.4	&	0.5	20'	-	-	-	-	4000'	50'	0.5	30'
1-Butino (C <sub>4</sub> )	0.04	.003	5'	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etilacetileno (C <sub>4</sub> )	-	-	-	-	0.08	40'	+	-	+	100'	-	-	-	-	+	-	-	-
Diacetileno (C <sub>4</sub> )	&	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-
1,2-Butadieno (C <sub>4</sub> )	0.09	.005	0.1	-	0.06	25'	-	-	-	50'	-	-	-	-	-	&	-	-
2-Butino (C <sub>4</sub> )	.01	100'	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Serie (C <sub>5</sub> )	0.29	-	200'	-	0.06	-	0.3	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Serie (C <sub>6</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A = % en volumen en la alimentación

\* = Includido en el valor de n-butano

# = Includido en el valor de butenos

' = PPM

P = % en volumen en el producto de butadieno

+ = Includido en el valor de vinilacetileno

& = Trazas.

TABLA 4.3

COMPOSICION DE LAS CORRIENTES DE ALIMENTACION DE C<sub>4</sub> Y LAS PUREZAS DEL BUTADIENO OBTENIDO EN LOS PROCESOS DE EXTRACCION.

#### 4.4.1 Acetado cupro amónico (CAA)

El disolvente CAA no puede ser comparado con los demás disolventes, ya que no se usa como un disolvente para la destilación extractiva de butadieno, sino como un disolvente para una absorción selectiva. Este proceso puede ser incluido junto a los procesos de separación química basados en la formación, aislamiento y descomposición de un compuesto químico, conteniendo butadieno y una sustancia auxiliar. El disolvente muestra gran selectividad hacia el butadieno. Es un proceso de extracción líquido-líquido en el cual el butadieno es absorbido selectivamente en CAA a través de un sistema de mezcladores-sedimentadores a contracorriente, equivalentes de 8 a 12 etapas. Este proceso fue desarrollado para el tratamiento de fracciones  $C_4$  con bajo contenido de butadieno (como se ve en la tabla 2.34), además la cantidad de disolvente usada es menor que para furfural. El proceso puede hacer la separación de CIS-2 buteno del butadieno, mientras que los demás procesos necesitan un fraccionador convencional adicional. Otra de las ventajas es que el CAA no es corrosivo al acero al carbón. La solución de CAA necesita ser refrigerada (aproximadamente a  $10^{\circ}\text{F}$ ). Debido a que la solubilidad de butadieno es mejor a bajas temperaturas al contrario de los demás disolventes. A altas presiones, la selectividad disminuye debido al agotamiento del absorbente. El principal problema es la regeneración del medio de extracción, ya que una mezcla multicomponente envuelve grandes costos y necesita más equipo auxiliar. Además, la planta puede tener problemas si la concentración de acetilenos en la alimentación es superior a 100ppm, debido a que hace más difícil la separación del CAA y puede presentar problemas de explosión si aumenta la concentración; esto da como resultado que el producto presente una

alta concentración de acetilenos. Para evitar esto es necesario usar un pretratamiento, el cual es una hidrogenación selectiva para hidrogenar los acetilenos presentes; lo cual causa una pérdida de 2 - 10% de butadieno. Además, se presentan problemas de contaminación con el disolvente.

#### 4.4.2 Furfural.

El furfural es un disolvente de fácil obtención y relativamente barato (para propiedades físicas ver tabla 4.4). Para la recuperación de butadieno por destilación extractiva, es de importancia primaria la separación entre butadieno, 1-buteno y el isobutileno. La tabla 4.5 presenta algunos valores de volatilidades para sistemas de hidrocarburos  $C_4$  relativas al butadieno. Los datos mostrados en la tabla son valores extrapolados para hidrocarburos  $C_4$  en el disolvente a dilución infinita. Debido a que ningún proceso opera a dilución infinita, el efecto de la carga de hidrocarburos en la selectividad del disolvente es de importancia primaria. La habilidad de furfural para mantener altas selectividades, con altas cargas de hidrocarburos, está mostrada en la figura 4.1. Esta propiedad del disolvente furfural "modificado", hace posible el diseño de unidades empleando un bajo gasto de circulación del disolvente y requiere un mínimo de servicios auxiliares. Comparado con ACN y MNP, el furfural es ligeramente mejor que el MNP en la escala de 40-50% en mol.

Los butanos y butenos son completamente miscibles en el furfural, en las condiciones normales de operación. Además, las consideraciones de solu-

bilidad no establecen ninguna limitación en el diseño de la planta.

El punto de ebullición del disolvente furfural "modificado" es suficientemente alto para prevenir pérdidas del disolvente en la corriente de hidrocarburos y suficientemente bajo para prevenir una excesiva polimerización de butadieno en la operación de agotamiento. El furfural "modificado" no requiere compresión con vapor o refrigeración especial para prevenir la polimerización en el agotador. No requiere ningún sistema especial de recuperación; pero las pérdidas de disolvente son importante 2.2 Kg/Ton de butadieno recuperado. Además, el punto de ebullición del furfural "modificado" es tal, que más del 80% del calor proporcionado al disolvente circulante puede ser recuperado por intercambio de calor, en la etapa final del fraccionamiento.

Las propiedades físicas del furfural puro, no permiten altas eficiencias de plato, pero el sistema de furfural "modificado" permite eficiencias del 50%. Esta eficiencia es comparable con las eficiencias encontradas con disolventes de bajo peso molecular; como la del aceto nitrilo que tiene una eficiencia de plato de 60%. Una alta eficiencia de plato reduce el costo del equipo, ya que los sistemas de destilación extractiva usualmente emplean un gran número de platos

Solo 1% de la corriente del disolvente necesita ser mandada al sistema de purificación, donde se eliminan los productos de descomposición y polimerización a un nivel de 0.2% en peso. El costo de purificación del disolvente representa menos del 10% de la inversión total en límites de batería.

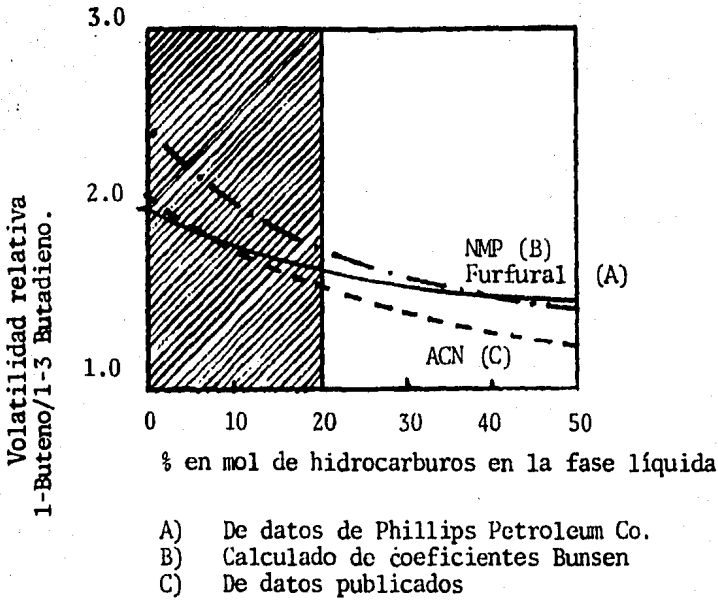


Figura 4.1

Efecto de la carga de hidrocarburos en la selectividad con furfural, NMP y ACN.

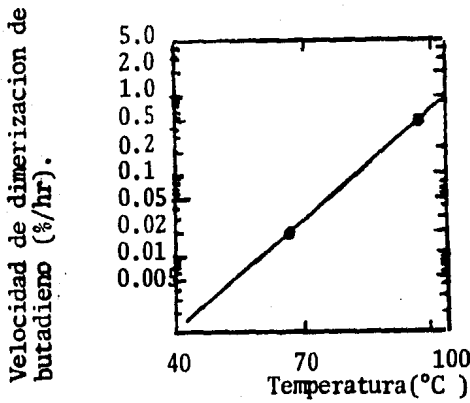


Figura 4.2

Efecto de la temperatura en la velocidad de dimerización de butadieno.

Todo el equipo principal y la tubería están contruidos de acero al -- carbón, a excepción de una pequeña cantidad de acero inoxidable que se requiere en la unidad de purificación; debido a que el furfural puro - es corrosivo al acero al carbón y los inhibidores de corrosión son ine - fectivos para este propósito.

Una propiedad única del disolvente "modificado" es su habilidad para - separar metilacetileno en la etapa de destilación extractiva. Este -- proceso es el único que no requiere equipo especial para separar meti - lacetileno. Los etil y vinilacetilenos se eliman en el fraccionador - final. No se necesita una hidrogenación especial, destilación extrac - tiva o equipo de fraccionamiento para la producción del butadieno con un bajo contenido de acetilenos.

#### 4.4.3 Acetonitrilo ACN

El acetonitrilo es un disolvente de fácil obtención es medio tóxico y no es corrosivo al acero al carbón. Pequeñas cantidades (kg/día) de - productos de descomposición (principalmente amoniaco y acetamida) se - forman por hidrólisis. El ACN muestra buena selectividad para la sepa - ración de 2-butenos y 1-3 butadieno (solo el NMP es mejor ver tabla -- 4.5).

En la práctica, las unidades extractivas operan a 20°C y el disolvente contiene del 5 al 10% en volúmen de agua. Esto mejora ligeramente la selectividad, pero en operaciones a altas temperaturas y con mayores - concentraciones de hidrocarburos en el disolvente, decrecen la selecti - vidad. Esto puede verse al comparar las tablas 4.6 y 4.7, sobre todo al comparar los valores a dilución infinita a baja temperatura (20°C) con aquellos de sistemas prácticos. Decrece en solubilidad con el in - cremento del contenido de hidrocarburos, esto significa operar las co - lumnas de destilación extractiva a gastos de disolvente significativa - mente arriba de los necesitados, para las consideraciones de solubili - dad y poder obtener una mejor selectividad. La comparación de solubi - lidades en la tabla 4.5, muestran que la solubilidad de n-butano y 1-3 butadieno es mejor con DMF, seguido por el NMP y después por el ACN --

(no se obtuvieron valores para DMAC). Todos los butilenos son normalmente completamente miscibles en cada uno de los disolventes anhidros a 70°C, pero con adición de agua (la cual reduce la solubilidad), los butilenos no siempre son completamente miscibles. La solubilidad no es el factor principal; la influencia en la selectividad es más importante. La operación de los procesos a partir del punto de saturación, permite evitar el espumamiento y un gasto razonable del disolvente circulante y que la concentración del disolvente sea mantenida en la fase líquida, arriba del nivel de saturación. El bajo punto de ebullición del ACN (80-82°C) permite operaciones a bajas temperaturas, evitando problemas de polimerización. La figura 4.2 muestra el crecimiento exponencial de la dimerización de butadieno con la temperatura, ejemplo 0.02%/hr a 65°C (punto A) y 0.5%/hr a 100°C (punto B). Para disolventes con mayor punto de ebullición (por ejemplo NMP a 204-209°C) se deben adicionar grandes cantidades de agua y al menos una parte de la destilación extractiva debe ser operada a presiones reducidas. La condensación de hidrocarburos puede necesitar refrigeración o los vapores deben ser comprimidos para obtener una condensación con el agua de enfriamiento. En otros casos (como con DMF) deben de usarse inhibidores de corrosión. La desventaja del bajo punto de ebullición, la relativa alta volatilidad y muy alta presión de vapor, es que las pérdidas del disolvente ACN son relativamente altas (1,2 kg/ton de butadieno en lugar de 0,2 kg/ton de DMF y NMP). La purificación del disolvente es relativamente fácil y representa del 10 al 15% del costo de manufactura. El peso molecular del ACN es cerca de la mitad de los otros disolventes, las ventajas de éste son: alta selectividad; baja relación de los



reflujos morales requeridos; un número mínimo de platos para una separación dada; bajo gasto de circulación del disolvente, debido al bajo calor específico (ver tabla 4.4). La baja viscosidad (ver tabla 4.4) favorece las altas eficiencias de plato y disminuye el consumo de energía por circulación del disolvente.

#### 4.4.4 Dimetil acetamida DMAC

El disolvente es una solución acuosa de DMAC. La composición y presión de operación varían de acuerdo con la calidad de butadieno crudo que va a ser tratado.

En el sistema de circulación del disolvente se deben de tomar consideraciones especiales para evitar que el disolvente esté expuesto a altas temperaturas por períodos largos de tiempo. Esto minimiza las pérdidas de disolvente debido a hidrólisis.

No se presentan problemas de corrosión, incrustación de polímeros, formación de emulsiones o por alta disolución; no se necesita refrigeración; tampoco se requiere una etapa de prehidrogenación y puede tratarse una alimentación de  $C_4$  con bajo contenido de butadieno.

Las pérdidas de disolvente son de 1.6 lb/Mlb de butadieno recuperado. Se ha publicado muy poca información del DMAC como disolvente selectivo, para la destilación extractiva de butadieno.

#### 4.4.5 N-Metil Pirrolidona (NMP)

Las propiedades físicas y químicas del NMP hacen de este método, para la recuperación y purificación de butadieno de una fracción  $C_4$ , una proposición económica.

El NMP conteniendo de un 5 a 10% de agua, tiene un alto poder como disolvente para diolefinas, así como una buena selectividad para diolefinas y olefinas. En la tabla 4.5 se muestran unos factores de la eficiencia para la separación del 1-3 butadieno y del CIS-2-buteno. Aquí, se ve que el NMP muestra el valor más alto. Condiciones similares se tienen en la separación de los componentes que son más solubles que el butadieno. Así el vinilacetileno, el cual es un componente que puede ser separado con NMP, se vuelve un componente clave con acetonitrilo. Debido a su excelente selectividad (como se muestra en la tabla 4.3) -- los acetilenos pueden ser separados hasta un mínimo de 20 ppm sin formación de polímeros y se evita la hidrogenación en la alimentación de hidrocarburos  $C_4$  para la separación de los acetilenos (lo cual involucra pérdidas de butadieno). La selectividad del NMP es tan buena que permite la separación del 1-2 butadieno del 1-3 butadieno. La selectividad para propino es baja, pero como el propino hierve a  $-47.7^{\circ}C$  y el 1-3 butadieno a  $-4.41^{\circ}C$ , es posible la separación por destilación normal. El contenido de agua abate el punto de ebullición del fondo del desgasificador e incrementa la selectividad, pero disminuye la solubilidad en un 30%.

Otra característica del NMP es su buena resistencia a la hidrólisis y al calor, además de su alto punto de ebullición a presión normal. A la temperatura de condensación normal de 40°C su presión de vapor es baja sólo 1mm de Hg. Esta facilita la recuperación del disolvente de la corriente del producto, debido a que el NMP es soluble en agua y no forma un azeótropo, ésta operación se lleva a cabo absorbiendo la corriente gaseosa de producto, con una cantidad pequeña de agua, en pequeñas columnas de absorción o por reflujo de hidrocarburos, ya que el punto de ebullición del NMP es mayor que el del agua, ésta simplemente se retira para mantener el balance de agua en el disolvente. La baja volatilidad reduce pérdidas considerables del disolvente en bombas, conexiones y otros. Las pérdidas del disolvente son mínimas 0.2 kg/ton de butadieno extraído.

El NMP es fisiologicamente inofensivo y puede ser degradado biologicamente.

El NMP no muestra problemas de corrosión en ninguna parte del proceso y la planta puede construirse de acero al carbón.

#### 4.4.6 Dimetil formamida (DMF)

La DMF excede a otros disolventes en solubilidad (para propiedades generales ver tabla 4.4). Como con otros disolventes, generalmente se le adiciona agua (5 a 10%), la cual incrementa la selectividad, previene la formación de polimeros al bajar su punto de ebullición pero decrece su solubilidad. Generalmente, una pobre solubilidad tiende a crear dos

fases líquidas inmiscibles (disolvente pobre y disolvente rico) en la destilación extractiva. En el caso de la fase de disolvente pobre, la separación por el disolvente es incompleta, debido a que las volatilidades relativas de los hidrocarburos  $C_4$  en el disolvente pobre son modificadas inadecuadamente y son cercanas a la unidad. Para evitar esas dos fases líquidas, el volúmen de disolvente circulante deberá ser mantenido arriba de un cierto nivel, dependiendo de su solubilidad (en la solubilidad pobre). La DMF sin agua evita esas dificultades, debido a que es mutuamente soluble con los hidrocarburos  $C_4$  en cualquier relación, no obstante sean obtenidos por deshidrogenación o como subproducto. El proceso no pone limitaciones en el nivel de disolvente circulante, para prevenir la formación de dos fases líquidas inmiscibles bajo las condiciones de operación. Las volatilidades relativas entre dos componentes se modifican por la presencia del disolvente. La destilación extractiva se usa para separar un componente deseado, de una mezcla cuando las volatilidades relativas de los otros componentes, referidas al componente deseado son cercanas a la unidad (ver tabla 4.7) o el compuesto deseado forma un azeótropo. La mejor selectividad significa que las volatilidades relativas pueden ser modificadas satisfactoriamente con el menor volúmen de disolvente. Por lo tanto, para un mismo trabajo de separación se requiere menos disolvente circulante y menos reflujo, lo cual da una economía en la operación, así como en los costos de instalación y consumo de servicios auxiliares. Grandes volúmenes de disolvente circulante requerirán no solo grandes columnas, in-

tercambiadores, tuberías, bombas, etcétera; sino también grandes cantidades de vapor, agua de enfriamiento y energía eléctrica.

En el proceso los butanos y butenos pueden ser separados en la primera columna de destilación extractiva y los acetilenos superiores pueden ser separados mas económicamente en la segunda columna de destilación extractiva, en vez de usar el proceso de hidrogenación convencional.

La DMF tiene una baja presión de vapor (ver tabla 2.44) y no forma un azeótropo con ningún compuesto  $C_4$ . Estas propiedades son importantes, para separar el disolvente por destilación, debido a la gran diferencia en los puntos de ebullición de los hidrocarburos  $C_4$  recuperados (butanos, butenos) y el butadieno.

Si el disolvente forma azeótropos con los hidrocarburos  $C_4$ , el efluente de hidrocarburos  $C_4$  deberá ser lavado con agua para separar el disolvente; además, es necesario separar el disolvente de la solución acuosa, debido a que el disolvente no puede ser separado de los hidrocarburos  $C_4$  por destilación simple. Esto requerirá equipo y servicios auxiliares adicionales. El proceso no necesita grandes equipos para separar el disolvente, pero requiere que se alimenten algunos platos arriba del plato de alimentación, en la columna de destilación extractiva. En estos platos el disolvente debe ser completamente separado por destilación simple, debido a la amplia diferencia entre los puntos de ebullición del disolvente y los hidrocarburos  $C_4$ . La baja presión de vapor, también reduce los peligros de riegos y explosión.

La principal desventaja de la IMF se debe a sus propiedades de alta solubilidad y baja presión de vapor. Estas incrementan la temperatura de los fondos de las columnas de destilación extractiva y de agotamiento. Bajo esas altas temperaturas, el butadieno y los acetilenos superiores tienden a formar polímeros, los cuales obstruyen o taponan las columnas intercambiadores de calor, tuberías, etcétera, de la planta y causan -- frecuentes paros de la planta para separar los polímeros, lo cual es -- una desventaja en una operación continua.

El uso de agua (IMF + agua) es corrosiva al acero al carbón, o la operación a bajas temperaturas (refrigeración) lleva a soluciones antieconómicas. Japanese Geon Co., resolvió este problema usando pequeñas cantidades de un aditivo inhibidor, especial con la IMF, el cual elimina la formación de polímeros. El material predominante de construcción para la planta es de acero al carbón excepto para el absorbedor con agua que es de acero inoxidable.

TABLA 4.4

PROPIEDADES GENERALES DE LOS DISOLVENTES  
PARA LA EXTRACCION DE BUTADIENO

Propiedad Física	Dimetil-a cetamida	N-metil - pirrolidona	Dimetil formami da	Aceto nitri lo	Furfural
Peso molecular	87.12	99.13	73.09	41.05	96.08
Punto de ebullición (°C)	165	204-209	153-155	80-82	162
Gravedad específica (20°C)	0.9429	1.030	0.944	0.788	1.164
Viscosidad (cP a -- 20°C)	-	1.02	0.80	0.38	1.710
Calor Específico (BTU/lb mol °F)	-	46.5	35.8	23.6	37.6
<b>Solubilidad:</b>					
N-butanos (% peso/% peso).	-	30	39	26	16
1,3-butadieno - - (vol/vol a 20°C)	-	77	82	63.4	-
1,3 butadieno - - 20°C m <sup>3</sup> NPT/m <sup>3</sup> -- atm	85	86	83	80	-
<b>Selectividad:</b>					
Coefficiente a 40°C	1.40	1.66	1.40	1.47	1.59
Factor de Eficiencia:	35	57	33	38	-

TABLA 4.5

VOLATILIDADES RELATIVAS PARA SISTEMAS C<sub>4</sub> (RELATIVAS  
A 1,3- BUTADIENO) A 20°C

	Furfural	DMF	NMP	ACN	Sin disolvente
n-Butano	3.00	3.04	3.84	3.41	-
Isobutileno	2.03	2.00	2.45	2.20	1.03
1-Buteno	1.97	1.95	2.44	2.16	1.01
trans-2-buteno	1.42	1.54	2.02	1.70	-
CIS-2-Buteno	1.29	1.40	1.96	1.50	-

TABLA 4.6

VOLATILIDADES RELATIVAS DE HIDROCARBUROS EN  
ACETONITRILLO A 120 PSIA

( Respecto a 1-3 butadieno)

	Sin disolvente*	ACN <sup>+</sup>	ACN <sup>'</sup>
Iso-Butano	1.12	2.68	1.69
N- Butano	0.88	2.68	1.38
Isobutileno	1.03	1.60	1.01
1-Buteno	1.01	1.59	1.00
Trans- 2-Buteno	0.86	1.36	0.86
1,3-Butadieno	1.00	1.00	0.63

\* Mezcla equimolecular de los seis hidrocarburos.

+ (85% mol de disolvente -15% de hidrocarburos).

El disolvente contiene 15% mol de agua.

' (85% mol de disolvente - 15% de hidrocarburos).

El disolvente contiene 25-30% mol de agua.

TABLA 4.7

VOLATILIDADES RELATIVAS DEL 1-BUTENO/ 1,3 BUTA  
DIENO EN DISOLVENTE ACJOSO.

<u>DISOLVENTE</u>	<u>VOLATILIDAD RELATIVA</u>
Ninguno	1.03
Dimetilformamida	2.5
Acetonitrilo (incluyendo 15% en mol de agua)	1.55
Acetonitrilo (incluyendo 25% en mol de agua)	1.66
Furfural (incluyendo 4% de agua)	1.72
Acetona (incluyendo 3% de agua)	1.55



4.5 Comparación de los procesos de oxideshidrogenación.

4.5.1 Comparación de la alimentación en los procesos de oxideshidrogenación.

Los isómeros n-butenos difieren ligeramente en su reactividad y selectividad para la formación de butadieno. Experimentos rastreando con radio han demostrado que el CIS-2 buteno es el isómero más reactivo y selectivo. El trans 2-buteno es el isómero menos reactivo y tiene una selectividad intermedia. El isómero 1-buteno tiene una reactividad intermedia y es el menos selectivo. Las diferencias entre los isómeros no son grandes. La diferencia total en selectividad a butadieno entre CIS-2 buteno y 1-buteno es menor del 1%. La distribución de los tres isómeros y el contenido de butenos en el producto recuperado, está mas relacionada con la composición de la alimentación que con las variables de reacción.

La pureza de la alimentación es importante, ya que la mayoría de las impurezas encontradas en la corriente mezclada de butilenos son reactivas y consumen oxígeno en su conversión, a compuesto oxigenados u óxidos de carbono, disminuyendo además la conversión y el rendimiento.

Del butadieno presente en la alimentación, aproximadamente un 5 % es convertido a óxido de carbono en cada paso.

Las parafinas como propano, n-butano e isopentano tienen una ligera actividad sobre el catalizador de oxideshidrogenación y su impacto en la producción sólo se observa en altas concentraciones. Los hidrocarburos pesados como pentano y penteno son oxidados, reduciendo con esto la disponibilidad de oxígeno para la reacción principal y disminuyendo el rendimiento de butadieno. Los compuestos oxigenados tales como aldehidos y cetonas son oxidados sobre el catalizador y también consumen oxígeno.

La impureza mas indeseable es el isobutileno. El butadieno y el n-butano son menos reactivos; sin embargo, a altas concentraciones en la alimentación tienen un pronunciado efecto en el rendimiento por paso. En la tabla 4.8 se muestran los efectos de las impurezas presentes en la alimentación sobre los consumos de gas combustible y vapor para el proceso Petro-Tex OXO-D.

En la tabla 4.9 aparece una comparación de las composiciones típicas de alimentación y del producto recuperado para los tres procesos de oxideshidrogenación de n-butenos, las cuales estan en porciento en peso; aquí puede observarse que:

- a) la concentración de butadieno en el producto final es difícil de comparar, dado que se presenta una alimentación muy variada. Esta concentración varía entre 53.8% y 63% en peso, siendo la menor para el proceso BP International y la mayor para el proceso Phillips.
- b) la concentración mínima de butenos en la carga de alimentación es de 80%.
- c) El porcentaje de butadieno en el producto para el proceso Petro-Tex varía de 58.5% a 58.8%, al aumentar la concentración de butenos en la alimentación de 82.9 a 94.3%.
- d) También en el proceso Petro-Tex puede observarse que de los tres isómeros del n-buteno, el CIS-2-buteno presenta la mayor conversión a butadieno.

TABLA 4.8

EFFECTO DE LAS IMPUREZAS CONTENIDAS EN LA ALIMENTACION SOBRE LOS CONSUMOS DE GAS COMBUSTIBLE Y VAPOR.

Impureza en la alimentación, % en mol.	Rendimiento de butadieno	Gas* Combustible.	Vapor**
Isobutileno, 0.0 %	57.1	5.77	8.74
Isobutileno, 0.5 %	55.5	5.99	9.17
Isobutileno, 1.0 %	53.8	6.24	9.68
Isobutileno, 2.0 %	49.8	6.87	11.01
Isobutileno, 3.0 %	45.5	7.74	12.92
N-Butano, 7.0 %	55.5	5.99	9.17
N-Butano, 14.0 %	53.1	6.45	9.36
Butadieno, 1.0 %	55.1	5.99	9.17
Butadieno, 3.0 %	54.6	6.14	9.27

\* Millones de BTU por tonelada de butadieno producido.  
Eficiencia de calentamiento, 80%

\*\* Miles de libras por tonelada de butadieno, con un 40% de recuperación de calor residual en las calderas.

TABLA 4.9

COMPARACION DE LOS PROCESOS DE OXIDESHIDROGENACION

	PETRO-TEX Ejemplo 1		PETRO-TEX Ejemplo 2		PHILLIPS		BP INTERNATIONAL		
	Alimenta- ción %	Producto %	Alimenta- ción %	Producto %	Alimenta- ción %	Producto %	Alimenta- ción %	Producto %	
Hidrocarburos C <sub>3</sub> y me- nores	-	10.0	0.03	< 0.01	0.5	1.5	0.8	-	
N-butano	4.9	4.5	14.08	6.05	} 5.4 {	} 5.3 {	11.8	13.5	
isobutano	-	-	0.06	0.03			2.4	3.0	
isobuteno	-	-	2.0	0.18	0.5	0.1	1.1	-	
1-buteno	-	1.3	10.5	2.61	} 90.5 {	} 20.0 {	43.5	} 29.5 {	
trans-2-buteno	51.9	15.7	14.5	25.42			} 36.0 {		} 6.9 {
cis-2-buteno	42.4	8.3	57.9	6.9					
Butadieno	0.2	58.8	0.6	58.5	1.0	63.0	3.3	53.8	
Hidrocarburos C <sub>5</sub> y mayo- res.	0.6	0.9	0.33	0.14	2.0	4.0	1.1	0.12	
Acetilenos - C <sub>4</sub>	0.0	0.2	0.0	0.02	1.0	0.15	0.15	-	
Furano	0.0	0.3	0.0	0.14	-	-	0.046	-	
% de butenos en la ali- mentación.	94.3	-	82.9	-	90.5	-	79.5	-	

Nota: Todos los valores estan dados en % en peso.

#### 4.5.2 Consumo de servicios auxiliares para los procesos de oxideshidrogenación de butenos.

En la tabla 4.10 se muestran los consumos de servicios auxiliares por tonelada de butadieno producido (vapor, energía eléctrica, agua de enfriamiento y combustible) para los procesos de oxideshidrogenación de butenos (BP International, Phillips O-X-D y Petro-Tex OXO-D). Los datos publicados son difíciles de comparar dado que:

- Para el proceso BP International se presentan dos casos:  
El caso 1 corresponde a una alimentación conteniendo 72% en peso de n-butenos en cual no hay recirculación. El caso 2 corresponde a una alimentación constituida por 95% en peso de n-butenos y en el cual la recirculación de la alimentación puede ser factible. El consumo de agua incluye agua de proceso y de enfriamiento.

Para el proceso Phillips O-X-D también se presentan dos casos:  
En el caso 1 se necesita un mínimo de energía eléctrica, siempre y cuando se disponga de vapor sobrecalentado de alta presión. El caso 2 es cuando no hay disponibilidad de vapor sobrecalentado de alta presión. Ambos casos son para una alimentación constituida por 90% en peso de butenos. La información del consumo de servicios auxiliares para este proceso está basada en que son quemados todos los productos de desecho. Este proceso requiere disponibilidad de agua de enfriamiento a temperaturas de  $-6^{\circ}\text{C}$  y  $-1^{\circ}\text{C}$ .

- Para el proceso Petro-Tex OXO-D se ha publicado muy poca información sobre el consumo de servicios auxiliares.

T A B L A 4.10

CONSUMO DE SERVICIOS AUXILIARES PARA LOS PROC.  
OXIDEHIDRO POR TON. DE PRODUCTO.

PROCESO	B	P	Phillips		Petrotex
	Caso 1	Caso 2	Caso 1	Caso 2	
Vapor (ton)	0	0.4	10.9 600# 1.8 250#	14.8 250#	6.6
Energía Eléctrica (kwh)	705	815	110	490	-
Agua m <sup>3</sup> /min	3.05	4.16	Caso 1 y 2		-
			3.8 a - 60 C	1.1 a - 10 C	
Combustible MMKcal.	-	-	9.5		1.3 - 1.5

4.6 Comparación de los procesos de deshidrogenación de butanos y butenos.

La deshidrogenación de butano y butenos son similares en muchos aspectos. Los puntos principales concernientes a esas reacciones serán mencionadas brevemente.

1. Requerimientos caloríficos.

La deshidrogenación tanto de n-butano como de n-butenos es altamente endotérmica. Los requerimientos de calor son de alrededor de 1,000 BTU -- por libra de butadieno o por libra de buteno formado, cuando se va de n-buteno a butadieno o de n-butano a n-buteno respectivamente; cuando se va directamente de n-butano a butadieno los requerimientos son de cerca de 2,000 BTU por libra de butadieno formado.

2. Tiempo de Residencia.

Ambas deshidrogenaciones pueden llevarse a cabo sobre catalizadores similares (óxido de cromo-alúmina) aunque en la práctica comercial se utilizan diferentes catalizadores, a excepción del proceso Houdry. El catalizador debe ser fuertemente selectivo ya que éste necesita acelerar la -- reacción de deshidrogenación, en relación a las reacciones de descomposición térmica no catalíticas (ruptura de la cadena de carbonos). Esta última rige el tiempo de contacto adecuado. El contacto con el cataliza-- dor debe ser suficientemente grande para dar una mezcla cercana al equilibrio, pero no tanto que permita que predominen las reacciones de ruptura de la cadena de carbonos.

### Otras condiciones

Para la deshidrogenación de n-butenos, la mezcla de equilibrio descada se forma a una temperatura mayor que para la deshidrogenación de n-butano. Por consiguiente la reacción anterior es conducida en la escala de 540-700°C y la última de 480-590°C. El límite superior para la deshidrogenación de butenos es alrededor de 700°C; para así poder minimizar la desintegración de los butenos, formación de coque, polimerización térmica y la descomposición del butadieno que es formado. Consideraciones similares se presentan en la deshidrogenación de butano a n-butenos. Si, se usa una alta temperatura o presión los butenos que han sido formados son destruidos, con la formación de alquitrán y carbón. También una alta presión reduce la concentración de butenos en el equilibrio y además disminuye la utilización de butano.

En plantas comerciales de butadieno basadas en butenos, se adiciona vapor al reactor para suministrar el calor y reducir la presión parcial. En las plantas Houdry, la presión es reducida por un vacío y el calor es suministrado por la regeneración del catalizador. La tabla 4.11 muestra el efecto de la temperatura y la presión en deshidrogenaciones comerciales para la producción de butadieno. Por ejemplo: a 500°C y 1 atm de presión el equilibrio se establece después de solo un 4% de la conversión. Al bajar la presión a 0.1 atm, la conversión al equilibrio se mueve a 29%. Por subir la temperatura a 700°C (con la presión a 0.1 atm) el equilibrio es empujado a 100%. Desafortunadamente las temperaturas comerciales de operación están limitadas por la velocidad



de las reacciones laterales tales como: la formación de propano, metano, hidrógeno y coque (a partir de butano). Similarmente la presión está limitada por la necesidad de obtener en la práctica tamaños razonables de equipos.

4. Regeneración.

En la práctica comercial, la formación de depósitos de carbón ha sido inevitable y la regeneración del catalizador ha sido requerida en una u otra forma. El único proceso que no requiere regeneración es el proceso Phillips, el cual utiliza el catalizador Phillips 1490 en su segunda etapa (deshidrogenación de n-butenos a butadieno).

5. Problemas en el Diseño del Reactor.

Para sumarizar los dos problemas mayores en el diseño del reactor son:

a) Suministro de calor y b) el tiempo de residencia. Grandes cantidades de calor tienen que ser suministradas, con una alta temperatura en un tiempo muy corto de contacto (del orden de 0.2 a 0.4 segundos).

El reactor ideal podría ser un isotérmico, pero éste tiene un difícil problema de transferencia de calor, debido a que involucra un gran número de pequeños tubos llenados con el catalizador. Sin embargo, Phillips eligió un proceso semejante para la primera etapa de su método, en dos etapas para la deshidrogenación de butano. ESSO desarrolló el método de dilución con vapor. (adiabático) en el cual el calor para la deshidrogenación es suministrado por vapor sobrecalentado. Phillips también emplea vapor para su segunda etapa (deshidrogenación de n-butenos). Houdry en su proceso de deshidrogenación de butano en una etapa utiliza un reactor adiabático, en el cual un material inerte en el le-

cho catalítico almacena el calor liberado durante la regeneración y lo cede durante la reacción.

TABLA 4.11

EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESION EN LA CONVERSION EN % EN MOL.

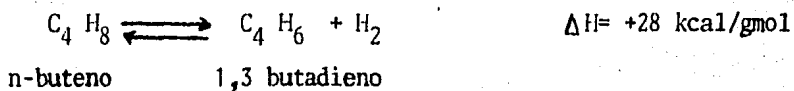
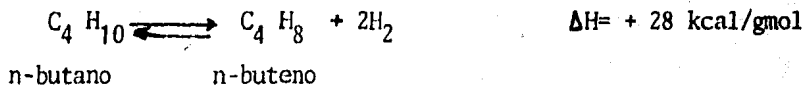
PRODUCTO	BUTADIENO						BUTADIENO					
ALIMENTACION	N-BUTANO						1- BUTENO					
Temperatura	500°C		600°C		700°C		500°C		600°C		700°C	
Presión (atm)	0.1	1	0.1	1	0.1	1	0.1	1	0.1	1	0.1	1
Conversión en el equilibrio (% en mol)	29	4	80	26	100	60	60	12	35	31	71	60

4.7 Comparación entre los procesos de deshidrogenación y los de oxideshidrogenación.

Los procesos de deshidrogenación y oxideshidrogenación son diferentes en muchos aspectos. A continuación se mencionan algunos de los puntos principales concernientes a estos:

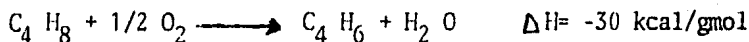
Reacciones

Las reacciones de deshidrogenación de butano y de butenos:



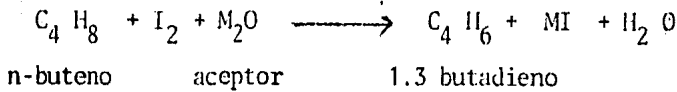
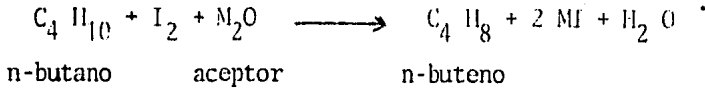
Son endotérmicas y bajo condiciones normales de operación alcanzan equilibrios, cuando solamente una parte de la alimentación ha sido convertida.

Por el contrario, la reacción de oxideshidrogenación:

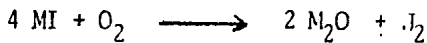


es exotérmica, irreversible y el equilibrio se mueve a la derecha (hacia la terminación).

Las reacciones de oxideshidrogenación en presencia de halógenos:



Son irreversibles y endotérmicas pero como la reacción de regeneración del aceptor:



es exotérmica, permite una operación adiabática, sin tener que suministrar o quitar calor, a través de las paredes del reactor.

### Balance de Calor.

En los procesos de deshidrogenación a partir de butenos se requieren - grandes cantidades de vapor para proporcionar calor para la reacción endotérmica. En el proceso Houdry de deshidrogenación de butano, el calor es suministrado por pequeñas cantidades de un material contenido en el catalizador que almacena calor durante la regeneración y lo libera durante la reacción. En los procesos de oxideshidrogenación de butenos, la reacción es exotérmica y el calor generado en el proceso es recuperado para ahorrar en servicios auxiliares. Esto significa también que el tipo de reactor es diferente.

## Reactores

La cantidad de reactores utilizados en los procesos de deshidrogenación es mayor a los ocupados en los procesos de oxideshidrogenación. Esto se debe a que los depósitos sobre la superficie del catalizador en los procesos de oxideshidrogenación no son un gran problema, porque la atmósfera oxidante ayuda a mantener limpio de impurezas al catalizador, eliminando con esto las frecuentes regeneraciones y las necesidades resultantes para la operación de los reactores.

En el proceso Houdry de deshidrogenación de n-butano se requiere un mínimo de tres reactores. Durante el proceso un reactor está en operación, otro reactor está siendo regenerado y el tercero necesita tiempo para el cambio de válvulas y operaciones de purgado antes y después del período de reacción.

## Condiciones de Operación

En la tabla 4.12 se muestra una comparación de las condiciones de reacción de los procesos de deshidrogenación y de los procesos de oxideshidrogenación. En esta tabla puede observarse que:

Los procesos de oxideshidrogenación de butenos necesitan una menor temperatura de reacción que los procesos de deshidrogenación de n-butano y butenos. De los procesos de oxideshidrogenación el proceso Petro-Tex OXO-D es el que requiere la menor temperatura, la cual es de aproximadamente de 350°C.

De acuerdo a la teoría del equilibrio termodinámico, los procesos de deshidrogenación (endotérmicos) son favorecidos a presiones reducidas y altas temperaturas, mientras que en los procesos de oxideshidrogenación la presión es casi atmosférica. En los procesos de deshidrogenación de butenos se utiliza vapor para reducir la presión parcial y en el proceso Houdry de deshidrogenación de n-butano se utiliza un vacío efectuado por un eyector para esta operación.

El espacio velocidad en los procesos de oxideshidrogenación es menor que en los procesos de deshidrogenación. Esto significa, que los reactores deberán ser mayores para llevar a cabo el mismo trabajo. En los procesos de deshidrogenación de butenos es posible una escala amplia de espacio- velocidad.

El tiempo de residencia es menor para los procesos de deshidrogenación de butenos; los procesos de oxideshidrogenación requieren cerca del doble de tiempo para el mismo trabajo.

Los procesos de deshidrogenación no utilizan oxígeno. En los de oxideshidrogenación el oxígeno puede suministrarse como oxígeno puro, aire o aire enriquecido, en el método Shell de oxideshidrogenación en presencia de halógenos el oxígeno lo proporciona un "acceptor" que consiste en óxidos de metales monovalentes. La relación oxígeno, hidrocarburo es un poco menor para los procesos de oxideshidrogenación que para los de oxideshidrogenación en presencia de halógenos, siendo el proceso Petro-Tex OXO-D el que requiere la menor relación.

Los procesos de oxideshidrogenación de butenos necesitan una menor cantidad de vapor de dilución que los de deshidrogenación de butenos.

El vapor en los procesos de oxideshidrogenación de butenos se utiliza como dilución y en los de deshidrogenación sirve además para reducir la presión parcial. Cuando se utiliza aire como oxidante para la reacción de oxideshidrogenación de butenos, el nitrógeno sirve para reemplazar al vapor como diluyente. Cuando se utiliza oxígeno puro para la reacción, se necesita una cantidad mayor de vapor para así poder compensar la capacidad calorífica del nitrógeno separado. Los procesos de deshidrogenación Houdry y el de oxideshidrogenación Shell no necesitan vapor para su reacción.

#### Conversión al Equilibrio.

La conversión al equilibrio a una atmósfera de presión y 600°C de temperatura, para un proceso de deshidrogenación de butano es de 26% en mol, para un proceso de deshidrogenación de butenos es un poco mejor 31% en mol (ver tabla 4.12); mientras que para un proceso de oxideshidrogenación es casi 100%. Esta conversión al equilibrio significa que un alto porcentaje de la alimentación sera convertida en cada paso. Con el catalizador apropiado y otras condiciones, también es posible llevar una alta selectividad al producto deseado. Esto da como resultado un alto rendimiento por paso.

Estos altos rendimientos obtenidos por paso, reducen significativamente los costos de capital y operación. Un rendimiento alto por paso, significa menores costos por almacenamiento de la alimentación. Mayores

conversiones reducen equipo y los costos de energía eléctrica, al reducir la recirculación y además envuelve ahorros significativos en los costos de recuperación y purificación.

Una ventaja de los procesos de oxideshidrogenación en presencia de halógenos, es la pequeña cantidad de n-butenos formada en relación a la obtenida en el proceso Houdry de deshidrogenación de butano, lo cual significa una economía adicional, debido a que el CIS-2 buteno y el trans-2 buteno son los compuestos mas difíciles de separar del 1,3 butadieno. La explicación probable para el bajo rendimiento de butenos es que la reacción entre los butenos y el yodo, se lleva a cabo mucho más rápidamente, que la reacción entre butano y yodo, aunque por supuesto es también necesario que el ácido iodhídrico formado sea rápidamente separado por el aceptor sólido, para desplazar el equilibrio de la reacción de butenos a butadieno hacia el lado derecho.

Los rendimientos por paso obtenidos en los procesos de deshidrogenación de butano y de butenos están limitados por la constante de equilibrio termodinámico para las reacciones catalíticas. Para obtener rendimientos comercialmente aceptables de butadieno en estos procesos se requieren temperaturas superiores a 650°C, tiempos de contacto cortos y una reducida presión parcial de los reactantes, para disminuir las reacciones laterales. A estas temperaturas tan altas toman lugar otras reacciones como la ruptura de enlaces carbono-carbono y reacciones de isomerización. Estas generan la formación de subproductos tales como: metano, hidrocarburos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>, dióxido de carbono, monóxido de carbono, etcétera. Reduciendo con esto el rendimiento de butadieno.



En la tabla 4.12 se muestra una comparación de las selectividades, las conversiones, los rendimientos por paso y el contenido de butadieno en los hidrocarburos recuperados obtenidos para varios procesos. Se observa que:

La selectividad obtenida en los procesos de deshidrogenación de butenos varía entre 75 y 90%, esta es mayor a la obtenida en el proceso de deshidrogenación de butano (55 a 65%) pero a su vez son menores a las obtenidas por los procesos de oxideshidrogenación que son de aproximadamente 92%.

La conversión obtenida en el proceso de deshidrogenación de butenos Shell es de 26 28%, para el Dow es mejor 40-50%; para el Houdry de deshidrogenación de butano es más baja 30%, mientras que las conversiones en los procesos de oxideshidrogenación son mucho más altas de 65-80% dependiendo del método.

Los mayores rendimientos por paso se obtienen en los procesos de oxideshidrogenación que varían entre 60 y 70% de acuerdo con el método, para el Dow de deshidrogenación de butenos es de 40-50%, mientras que para el proceso Shell de deshidrogenación de butenos y para el Houdry de deshidrogenación de butano es de solamente 20%.

#### Producción de Hidrógeno.

Los procesos de deshidrogenación de butano y de butenos producen hidrógeno, el cual puede ser recuperado para usarse o venderse. En los procesos de oxideshidrogenación no se forma como subproducto hidrógeno y esto puede ser de consideración en algunos lugares.

TABLA 4.12

COMPARACION DE LOS PROCESOS DE DESHIDROGENACION Y OXIDESHIDROGENACION.

PROCESO	DESHIDROGENACION			OXIDESHIDROGENACION			
	BUTENOS Shell	BUTENOS Dow	BUTANO Houdry	BUTANO Shell	BUTENOS BP. Inter national	BUTENOS Phillips	Petro Tex.
Temperatura °C.	625-675	600-675	530-650	450-550	400-450	480-590	350
Presión psig	0- 15	0- 15	2- 4	-	10	-	10
Espacio Tiem po. Hr <sup>-1</sup>	4000-6000	2000-4000	-	-	900-1500	-	-
Tiempo de re sidencia. seg.	0.9-0.6	0.9-1.8	-	-	2.4-4	-	-
Espacio velo cidad. (volú men de alimen tación/volú men de catali zador/hora).	200-500	125-175	225-450	20-100	3	-	-
Relación. O <sub>2</sub> /HC	0	0	0	0.5-1.5	1	0.9-1.2	0.55-.70
Vapor de dilu ción (volume nes).	8- 12	18- 20	0	0	2-4 vol. resto de N <sup>2</sup>	-	-
Relación va por/HC.	-	-	-	-	-	27.5-32.5	12-16
Selectividad a. butadieno %	73-75	90	55-65	92	> 80	88-92	92
Conversión/pa so %	26-28	45-55	30	76	68	75-80	65
Rendimiento - por paso. %	19-21	40-50	16-20	70	55-70	68-73	60
Contenido de butadieno en los hidrocar buros recupe rados (en % peso).	20	-	62	68	55	63	58

CAPITULO V

COMPARACION ECONOMICA

5.1 Este capítulo tiene como objetivo comparar desde el punto de vista económico todos los procesos que se han descrito anteriormente, con excepción de los procesos que utilizan como materia prima etanol, los cuales no se compararán ya que por ser procesos antiguos y que tuvieron un tiempo corto de vida, no se tienen reportados muchos datos acerca de los mismos.

Además debido a que no existe mucha información de datos económicos de las plantas de los distintos procesos se hizo una comparación de la siguiente manera:

- 1) Comparación económica entre los procesos de deshidrogenación de n-butano y los de deshidrogenación de n-butenos.
- 2) Comparación económica a partir de n-butano entre el proceso Houdry de deshidrogenación y el proceso IDAS de oxideshidrogenación.

Los procesos de extracción se comparan aparte, ya que para poder aplicarlos es necesario contar con una materia prima que tenga un cierto contenido de butadieno, lo cual no sucede para los otros.

5.2 Comparación económica entre los procesos de deshidrogenación de butano y deshidrogenación de butenos.

Datos publicados en el año de 1965 (52) comparan los costos obtenidos para producir butadieno a partir de butanos y a partir de butenos. Esos datos indican que los costos de capital para los dos procesos son virtualmente idénticos y que cuando los costos de la alimentación son excluidos, los costos de operación del proceso de buteno son 0.33 centavos de dólar por kilogramo mayores que para el proceso de butano. El consumo de alimentación es 1.89 kilogramos de butano por kilogramo de butadieno y para el otro es 1.478 hilogramos de buteno por kilogramo de butadieno. En ese año, el precio de butano era de 2.6 centavos de dólar por kilogramo, el de buteno 3.13 centavos de dólar por kilogramo y el de butadieno 22.7 centavos de dólar por kilogramo. En el año de 1970 el precio del butano era de 4-5 centavos de dólar por galón, el de buteno 16 centavos de dólar por galón y

el de butadieno 8.5-10 centavos de dólar por galón. En 1975 el precio de buteno fué de 27 centavos de dólar por galón y el de butadieno 20 centavos por galón.

En general los procesos a partir de buteno obtienen mejores conversiones y altas selectividades que las obtenidas en los procesos de butano. La inversión de la planta es un poco más baja para la ruta de buteno pero los costos de la alimentación son mucho mayores.

5.3 Comparación económica entre el proceso Houdry de deshidrogenación de butano y el proceso Shell de oxideshidrogenación de butano.

En la tabla 5.1 se muestra una comparación económica entre el proceso -- Houdry de deshidrogenación y el proceso Shell de oxideshidrogenación en presencia de halógenos, para una planta capaz de producir 40,000 toneladas por año utilizando como materia prima N-butano. Los datos fueron publicados en el año de 1966 y estan dados en dólares.

El capital de trabajo indicado en esta tabla incluye 15 años de depreciación lineal, ventas y administración general a 0.75 ¢ /lb así como también impuestos, seguros y sobrecargos. El subtotal indicado en esta tabla no incluye regalías.

En esta tabla puede observarse que al hacer butadieno a partir de N-butano por el proceso de oxideshidrogenación se puede obtener un ahorro de aproximadamente 30% en los costos de capital y operación.

Este ahorro no es del todo cierto, ya que los datos del proceso Shell de oxideshidrogenación son estimados mientras que los del proceso Houdry están basados en años de experiencia comercial, pero pueden servir para ilustrar el tipo de reducción posible en los costos.

Tabla 5.1

Comparación económica del proceso Houdry y del proceso Shell de oxideshidrogenación.

Proceso	Houdry	Oxideshidrogenación
Alimentación	n-butano	n-butano
Inversión	10'870,000	7'350,000
Costos de Operación:		
Servicios Auxiliares	0.61 ¢/lb	0.25 ¢/lb
Productos Químicos	0.24	0.40
Mano de Obra	0.92	0.62
Costo de Capital	2.35	1.60
Alimentación a 1 ¢/lb	4.12	2.87
Sub-Total	1.89	1.32
	6.01	4.19
Adición de 15% de retorno después de impuestos	4.08	2.77
	10.09 ¢/lb	6.96 ¢/lb

4. Comparación económica de los procesos de extracción.

Una comparación económica de los tres procesos más antiguos que son aquellos que usan acetonitrilo, acetato cuproamónico y furfural, esta dada en la tabla 5.2 y sumariados en figuras 5.1, 5.2 y 5.3.

Las siguientes notas aplican a los costos variables presentados en la tabla 5.2 y figura 5.1, 5.2 y 5.3, donde los valores están mostrados en dólares.

INVERSION - El capital de inversión para los procesos Shell (ACN), Esso-(CAA) y Phillips (FURFURAL) son respectivamente, \$ 2.1, \$ 3.2 y \$ 2.6 --

millones para una planta de 16,000 toneladas anuales construída en Europa en 1964-65 (los costos de construcción en Estados Unidos serían un 10% -- más altos). Cada planta incluye una inversión de \$600,000 fuera de límites de batería.

SERVICIOS AUXILIARES.- El vapor costaba \$1.6/Ton, la energía eléctrica -- \$10/MWh y el agua de enfriamiento \$6/1000 m<sup>3</sup>.

REGALIAS.- El pago por regalías para el proceso Phillips (furfural) está incluido en el valor de la inversión. Las regalías para los procesos Shell (ACN) y Esso (CAA) son de \$8.25 por Tonelada de butadieno, estas están incluidas en los costos variables.

REQUERIMIENTOS DE PRODUCTOS QUIMICOS.- Las pérdidas de disolvente y de -- los aditivos necesarios, cuestan para los procesos Shell y Esso \$25,000 - al año y \$60,000 para el proceso Phillips. Esos valores fueron obtenidos de pérdidas de 19,200 Ton/a de ACN (a \$1.3 Ton) y 35,200 Ton/a de furfural (a \$1.7 Ton), lo cual muestra un precio más bajo para ACN.

MANO DE OBRA.- Para los requerimientos de mano de obra para los tres procesos se tomó un valor de 4 hombre por Turno de 6 hrs. (un valor muy alto para las plantas modernas; UNION CARBIDE propone 3 hombre por turno de -- 8 hrs.) El costo de un año-hombre era de \$5,000 (salarios y prestaciones). La supervisión fué tomada como 25% de los salarios y prestaciones.

MATERIAS PRIMAS.- El butadieno en la mezcla C4 usada en la alimentación costaba \$32/Ton (1.44 ¢ /lb, el cual equivalía a su valor como combustible en Europa. Se supuso que las plantas iban a operar al 97% de recuperación, o lo que es lo mismo: para una planta de 16,000 Ton/a se requieren 16,550 Ton/año de butadieno en la alimentación.

COSTOS VARIABLES.- Son la suma de los costos de servicios auxiliares -

+ regalías + productos químicos + mano de obra + materia prima. Puede ver se en la figura 5.2 que el proceso Shell (ACN) tiene los mayores costos variables, porque tiene el mayor consumo de servicios auxiliares (no obstante el alto consumo de energía eléctrica del proceso Esso (ACN)-10 a 12 veces mayor que el proceso Shell, debido a los agitadores, sedimentadores, etc.). Los costos variables en el proceso Phillips no incluyen regalías, las cuales están incluídas en los cargos fijos.

CARGOS FIJOS.- Los cargos fijos incluyen: depreciación como 12.5% del capital de inversión (INV); interés (3.5% de INV); cargos de mantenimiento (4% de INV); gastos generales de planta (2% de INV) y seguros e impuestos (1% de INV). La figura 5.2 muestra que el proceso Esso tiene los mayores cargos fijos (\$47.2/Ton), mientras que el proceso Shell tiene los costos variables más altos compensados con los cargos fijos más bajos (\$ 30/Ton).

COSTO DE MANUFACTURA.- Los costos de manufactura se obtienen sumando los costos variables y los cargos fijos. Se puede ver en la figura 5. que para el tamaño de planta considerado, los procesos Shell y Esso dan costos de manufactura muy similares, \$108.2 y \$109.6 respectivamente, mientras que el proceso Phillips parece ligeramente más económico (\$98.8/Ton) debido principalmente a sus bajos costos variables.

PRECIO DE VENTA.- Este se calculó estableciendo:

- a) El flujo neto de efectivo (V), por ejemplo a 20% de la inversión total (INV), de la cual se deduce la depreciación (D), que es 12.5% de INV, dando el ingreso neto después de impuesto (W) =  $(V-D)$ .
- b) El ingreso neto antes de impuesto (X) donde  $X = 2W$  con una tasa de impuestos del 50%.

El precio de venta, se obtiene adicionando al costo de manufactura el ingreso neto antes de impuesto (X). Estos cálculos están mostrados en



la figura 5.2. Puede verse que el ingreso neto antes de impuesto es mayor para el proceso Esso (CAA) y que el menor es para el proceso Shell (ACN).

La tabla 5.3 muestra una compensación económica de los procesos antiguos (Shell (ACN), Esso (CAA) y Phillips (furfural) y los procesos nuevos -- (Union Carbide (IMAC), Basf (NMP) y Japanese Geon (DMF)). Desde el punto de vista de los costos de manufactura, los procesos más baratos parecen ser los procesos BASF (NMP) y el Japanese Geon (DMF), aunque los valores para el proceso de Union Carbide en la tabla 5.4 y los del proceso ---- Phillips en la tabla 5.5 son difíciles de comparar, debido a que existen diferencias en la forma de tratar el mantenimiento, la depreciación, las tasas de interés y el costo unitario del butadieno.

La figura 5.4 muestra una clasificación de los seis procesos de acuerdo a: a) consumo de vapor; b) pérdidas de disolvente; c) energía eléctrica; d) consumo de agua y e) capital de inversión. Como se aprecia en el costo de capital, los procesos BASF y Japanese Geon son otra vez los menores, pero los procesos Shell, Phillips y Union Carbide pueden competir para -- capacidades en el rango de 16,000 a 30,000 Ton/a.

En la tabla 5.6 se muestran los consumos de servicios auxiliares para va rios procesos. BASF ofrece los consumos de servicios auxiliares con la -- advertencia que pueden ser reducidos un 15-20% sin una inversión adicional, a través de algunas modificaciones hechas recientemente. Japanese Geon dice que una columna lavadora con agua se ha suprimido sin pérdidas adicionales de disolvente. Shell, Phillips, y Union Carbide también --- ofrecen consumos reducidos de servicios auxiliares en sus procesos.

La pureza deseada de los productos, afecta ligeramente el costo de la -- planta. La eliminación casi total de acetilenos (99% de metilacetileno, 99.9% de vinilacetileno y 99.98% de etilacetilenos) no aumentan el capital de inversión en más del 10% para el proceso Shell (tabla 7). Va-- lores similares (99.9% de los tres acetilenos) se obtienen para el pro-- ceso Phillips "modificado" (tabla 5.5, caso B), donde los costos del --

equipo desnudo asciende en 15% para la separación casi total de acetilenos. Los cargos fijos generalmente ascienden a 23% del capital de inversión.

Un incremento del 10 a 115% en el capital de inversión incrementa los cargos fijos por la misma cantidad. Los cargos fijos generalmente representan el 36-40% del costo total de manufactura y esto significa que si se requiere la eliminación total de acetilenos, esto puede incrementar el costo de manufactura del 4 al 6%.

La influencia proporcional lineal del costo de butadieno, en la alimenta--ción de C<sub>4</sub> contra el costo total de manufactura se muestra en las figuras 5.5 y 5.6. El valor normal del butadieno como combustible en Europa era de \$32/Ton.

El tamaño de la planta tiene un efecto considerable en los costos de recu-peración. Un incremento de capacidad de 16,000 a 50,000 Ton/a puede reducir los costos de recuperación en \$11/Ton, mientras que en un incremento de --50,000-60,000 Ton/a la reducción es de solo \$1/Ton. Los valores obtenidos - para el proceso Shell indican costos de \$66.4/Ton para una planta de -----16,000 Ton/a decreciendo a \$58.78/Ton para 50,000 Ton/a y a \$57.48/Ton pa- ra 65,000 Ton/a (54).

Tabla 5.2

Comparación económica para una planta de 16,000 Ton/a de butadieno en Europa Occidental en 1964

	Unidad	Shell (ACN)	Esso (CAA)	Phillips (Furfural)			
<b>Inversión de capital (INV)</b>							
Dentro de L.B.	\$ Millones	1.5	2.6	2.0			
Fuera de L.B.	\$ Millones	0.6	0.6	0.6			
Total:	\$ Millones	2.1	3.2	2.6			
<b>Servicios Auxiliares</b>							
Vapor	Ton/hr	32	8.4	20.5			
Electricidad	KW h	110	1,210	160			
Agua de Enfriamiento	1000 m <sup>3</sup> /a	8,080	1,720	2,870			
<b>Regalías</b>							
Mano de Obra	\$/Ton anual hombre/turno	8.25+ 4	8.25 4	---*			
<b>Costos</b>							
		Cantidad Anual	Costo Anual	Cantidad Anual	Costo Anual	Cantidad Anual	Costo Anual
<b>VARIABLES</b>			(\$X10 <sup>3</sup> )		(\$X10 <sup>3</sup> )		(\$X10 <sup>3</sup> )
Materia Prima	\$ 32/Ton &	16,500	527	16,500	527	16,500	527
Vapor	\$1.6/Ton	256,000	410	67,000	107	164,500	263
Electricidad	\$10/MKh	850	9	9,700	97	1,280	13
Agua de Enfriamiento	\$6/1,000 m <sup>3</sup>	8,080	48	1,720	10	2,870	17
Productos Químicos (pérdidas)	\$	---	25	---	25	---	60
Mano de Obra	\$5,000/ año-H	16	80	16	80	16	80
Supervisión (25% de mano de obra)		---	20	---	20	---	20
Pago de regalías		---	132	---	132	---	---

Cargos Fijos + (23% de INV)	\$ X 10 <sup>3</sup>	---	483	---	735	---	600
Costo Total de manufactura	\$ X 10 <sup>3</sup>	---	1,734	---	1,733	---	1,580
II (v)							
Flujo neto de efectivo, 20% de INV	\$ X 10 <sup>3</sup> /a	---	420	---	640	---	520
Depreciación, 12.5% de INV	\$ X 10 <sup>3</sup> /a	---	260	---	400	---	320
Ingreso Neto despues de imp. (W)	\$ X 10 <sup>3</sup> /a	---	160	---	240	---	200
Ingreso Neto antes de imp. a 50%(X)	\$ X 10 <sup>3</sup> /a	---	320	---	480	---	400
Costo de manufactura (S)	\$ X 10 <sup>3</sup> /a	---	1,734	---	1,733	---	1,580
Ingreso por ventas de butadieno (Y)	\$ X 10 <sup>3</sup> /a	---	2,054	---	2,213	---	1,980
Precio de venta de butadieno	\$/Ton	---	130	---	140	---	125

\* El pago de regalías está incluido en la inversión.

+ Pago de regalías durante ocho años.

‡ - 23 de INV esta derivada de: 12.5% de depreciación, 3.5% de intereses, 4% de mantenimiento, 2% de gastos generales, 1% de seguros e impuestos.

§ - Valor de butadieno como combustible en la alimentación C4.

II Pago en 5 años.

Tabla 5.3

Comparación Económica de los 6 procesos de extracción

	P R O C E S O S                      A N T I G U O S					
	SHELL    (ACN)		ESSO      (CAA)		PHILLIPS      (Furfural)	
	Requerimientos	Costo \$/Ton de Producto	Requerimientos	Costo \$/Ton de Producto	Requerimientos	Costo \$/Ton de Producto
Vapor (\$1.6/Ton)	16 Ton	25.60	4.2 Ton	6.72	10.3 Ton	16.48
Agua de enfriamiento (\$6/1,000 m <sup>3</sup> )	505 m <sup>3</sup>	3.03	107 m <sup>3</sup>	0.64	179 m <sup>3</sup>	1.07
Electricidad (\$ 10/MWh)	0.055 MWh	0.55	0.606 MWh	6.06	0.08 MWh	0.80
Costo Total de Servicios Auxiliares		29.18		13.42		18.35
Inversión (INV) (\$/Ton anual)	131		200		163	
Inv. para una planta de 16,000 Ton/a en L.B. (\$ millones)	2.1		3.2		2.6	
Cargos fijos totales (=23 X Inv/ 16,000)		30.18		46.00		
Mano de Obra + Supervisión (4 hombres - año + 25% a \$22,500/ hombre-año)		7.03		7.03		7.03
Regalías		7.90*		7.90*		---
Materias Primas (\$/Ton)		33.00		33.00		33.00
Costo Total de Manufactura (\$/Ton)		107.29		107.35		95.87

Valor hipotético

Continuación de la Tabla 5.3

	P R O C E S O S            N U E V O S					
	UNION CARBIDE (DMAC)		BASF        (NMP)		JAPANESE GECN (DMF)	
	Requerimientos	Costo \$/Ton de Producto	Requerimientos	Costo \$/Ton de Producto	Requerimientos	Costo \$/Ton de Producto
Vapor (\$1.6/Ton)						
Agua de enfriamiento (\$6/1,000 m <sup>3</sup> )	3.97 Ton	6.35	2.5 Ton	4.00	3.9 Ton	6.24
Electricidad (\$ 10/MWh)	176 m <sup>3</sup>	1.06	180 m <sup>3</sup>	1.08	250 m <sup>3</sup>	1.50
Costo Total de Servicios Auxiliares	0.205 MWh	2.05	0.320 MWh	3.20	0.120 MWh	1.20
		9.46		8.28		8.94
Inversión (INV) (\$/Ton anual)	106		97		84	
Inv. para una planta de 16,000 Ton/a en L.B. (\$ millones)	1.7		1.55		1.35	
Cargos fijos totales (=23 X Inv/16,000)						
Mano de Obra + Supervisión (4 hombres - año + 25% a \$22,500/hombre-año)		7.03		7.03		7.03
Regalías		16.50		12.00*		12.00*
Materias Primas (\$/Ton)		33.00		33.00		33.00
Costo Total de Manufactura (\$/Ton)		90.37		82.62		80.29

\* Valor hipotético

Tabla 5.4

Economía del Proceso Union Carbide (EMAC)

para una planta de 35,000 Ton/año.

	Requerimientos por Ton de pro- ducto.	Costo (\$ Ton de butadieno pro- ducido).
<b>Materiales:</b>		
butadieno (\$0.06/lb)*	2,205 lb	132*
dimetilacetamina (\$0.25/lb)	3.3 lb	0.83
otros productos químicos	varios	0.88
<b>Servicios Auxiliares:</b>		
electricidad (\$0.009/kWh)	205 kWh	1.85
vapor (\$0.0006/lb)	7,450 lb	4.77
Agua de enfriamiento (\$0.0145/1,000 US gal)	44,100 gal	0.64
Mano de obra (\$23,940/hombre-turno)	1	0.67
Supervisión (25% del costo de mano de obra)	-	0.17
Mantenimiento (2% de límite de batería)	-	0.97
Gastos generales (2% de límite de batería)	-	0.97
Depreciación (10% de límite de batería)	-	4.86
Interés (5% de límite de batería)	-	2.43
Impuestos, seguros (1% de límites de bate- ría)	-	0.49
<b>Costo Total +</b>	-	<b>151.83</b>
Costo Total (excluyendo costo de buta- dieno)	-	19.53

\* Precio de Venta

+ No incluye pago por regalías

Tabla 5.5

Efecto de la separación de acetilenos para una planta de 50,000 Ton/a utilizando el proceso Phillips "Modificado"

	Costo A	Costo B
Costo de equipo desnudo * (\$ U.S.)		
Columnas	167,000	220,000
Intercambiadores	138,000	138,000
Recipientes, tanques	36,000	36,000
Bombas, motores y arrancadores	65,000	72,000
TOTAL:	406,000	466,000
Inventario de disolvente (lb)	250,000	250,000
Mano de obra por turno	2	2
Consumo de disolvente (lb/día)	700	700
Servicios Auxiliares		
Vapor (lb/hr)	68,000	68,000
Electricidad (KWh)	180	190
Agua de enfriamiento (gpm) (20°F)	6,000	6,000
Recuperación de butadieno (%)	97	97
Separación de Acetilenos (%)		
Metilacetileno	99.9	99.9
Vinilacetileno	99.0	99.0
Etilacetileno	99.0	99.9
Pureza de producto	99.5	99.7

\* Los valores para la unidad en límites de batería incluyen todas las partes recomendadas, pero excluyendó almacenamiento de la alimentación y -- productos.



Tabla 5.6

Nuevos consumos en Servicios Auxiliares. (53)

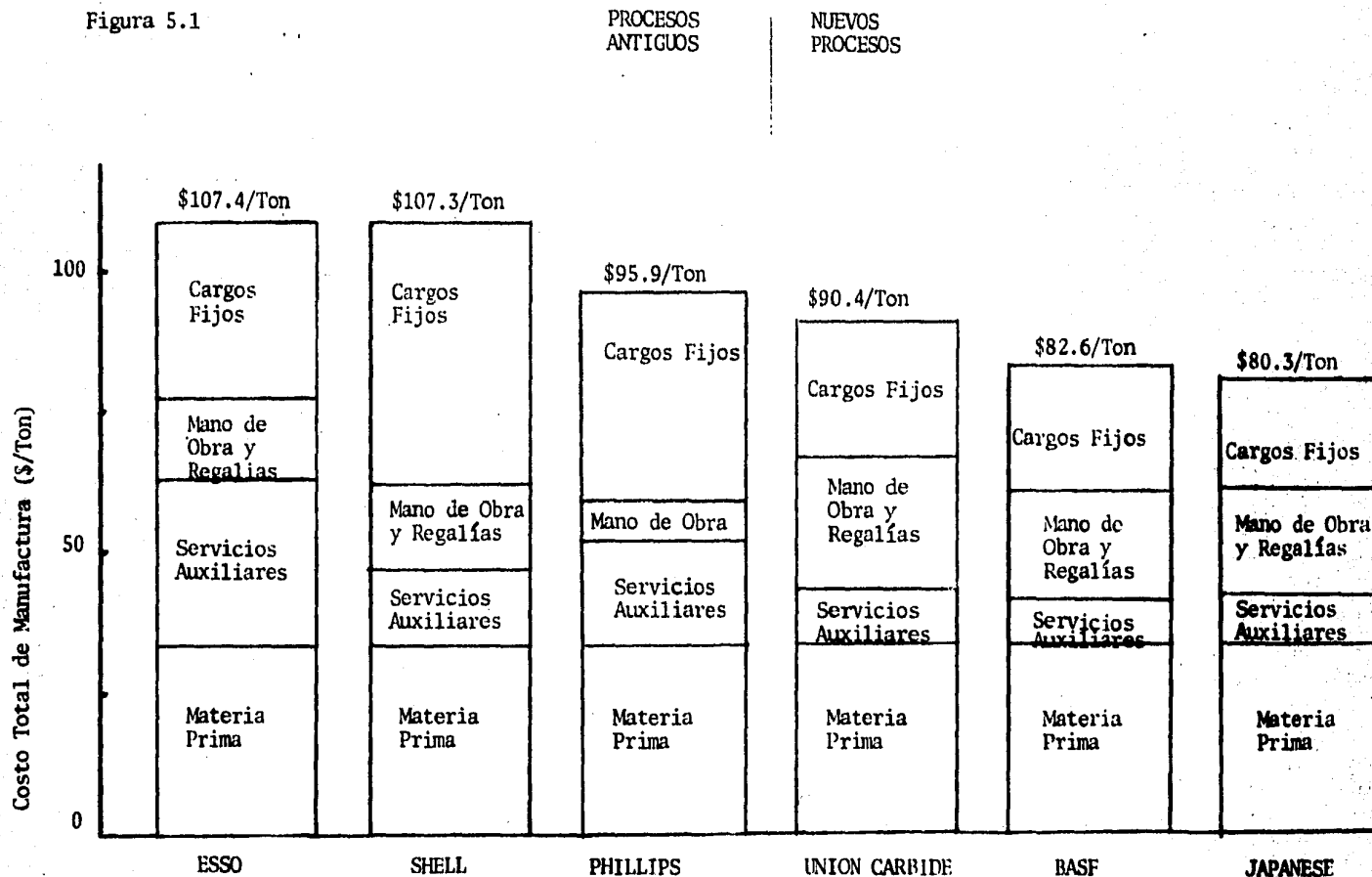
SERVICIO.	BASF (NMP)	JAPANESE GEON (DMF)	PHILLIPS (Purfural)	SHELL (ACN)	UNION CARBIDE (DMAC)
Vapor, Ton	2.0	2.7	4.7	2.8	3.5
Agua de enfriamiento m <sup>3</sup>	150	175	158	83*	167
Electricidad Kwh	33	22	30.8	66	---
* Basado en Temp = 30°F					

Tabla 5.7

Costos de Capital relativos para varios requerimientos de diseño.  
(gasto de alimentación constante; separación de acetilenos).

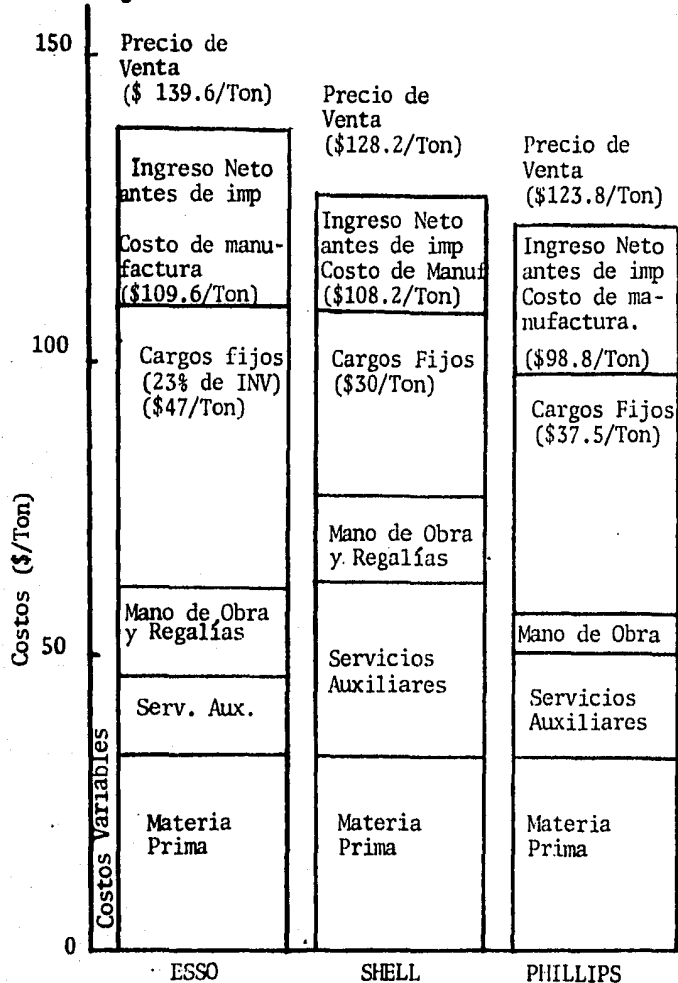
Butadieno en la alimentación %	40	40	40	50	50	40	40
Butadieno en el producto %	98.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
Butilenos en el producto %	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.25
Recuperación de butadieno %	97	97	98	97	97	97	97
Costo de capital relativo	1.0	1.02	1.03	0.99	1.01	1.04	1.06
Separación de acetilenos %							
metilacetileno	0	20	99	99	99	99	--
vinilacetileno	35	35	35	20	99	99.9	--
etilacetileno	90	90	20	99	99.8	99.98	--
Costo de capital relativo	1.01	1.03	1.035	1.05	1.07	1.10	--

Figura 5.1



Comparación de costos de manufactura para plantas de 16,000 Ton/a basados en costos para servicios auxiliares, cálculos uniformes de costos fijos, regalías hipotéticas para los procesos BASF y Japanese Gon

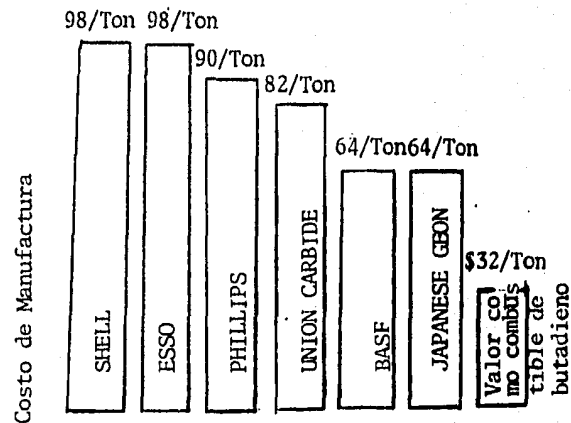
Figura 5.2



Precio de venta para butadieno y costos de manufactura para plantas de 16,000 Ton/a usando los tres procesos

(1964-65)

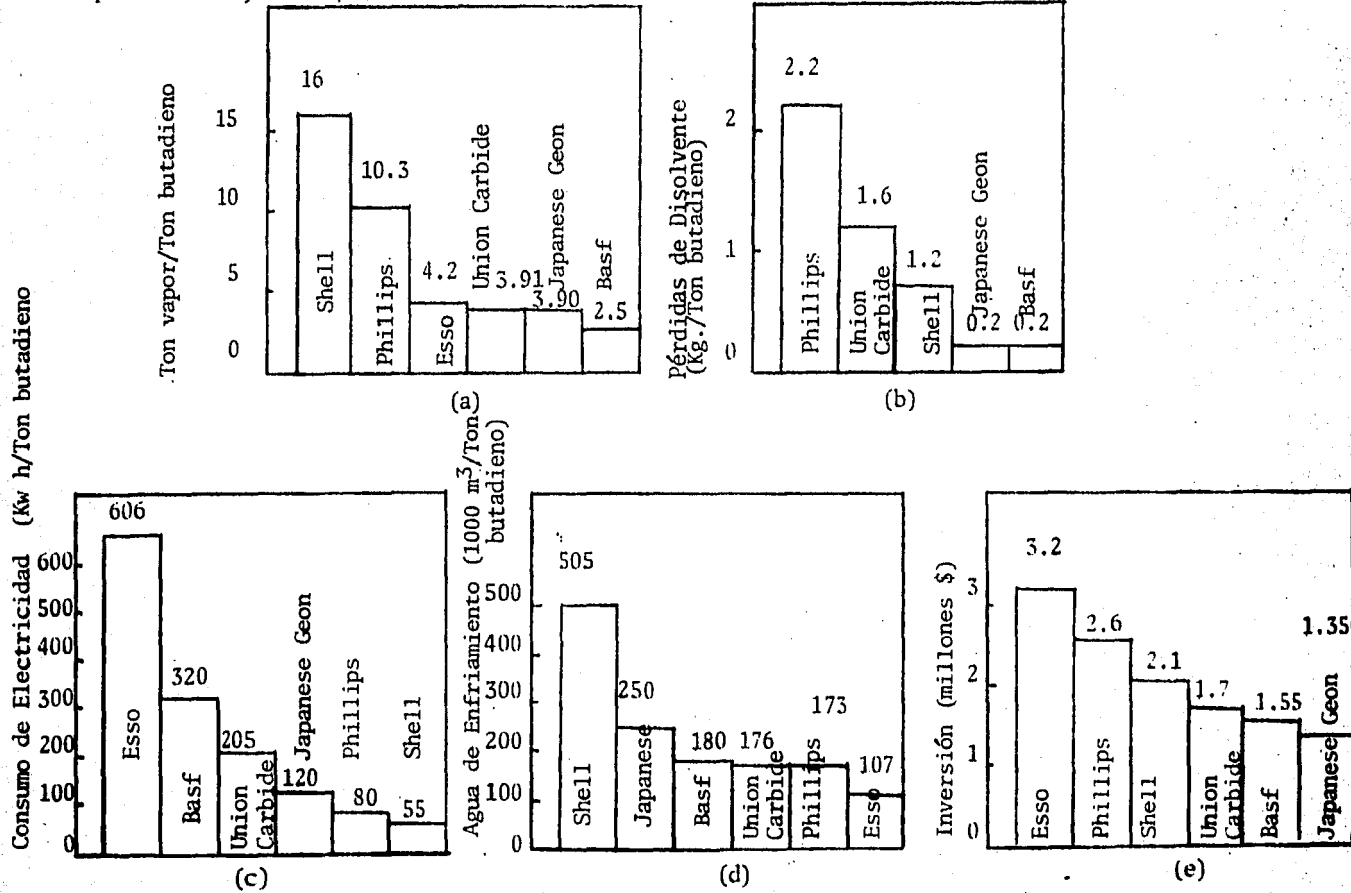
Figura 5.3



Costo de manufactura de butadieno para plantas mejoradas y para nuevos procesos; capacidades de 15,000-100,000 Ton/a (1968)

Figura 5.4

Clasificación de los procesos de extracción de butadieno de acuerdo a: (a) Consumo de vapor, (b) pérdidas de disolvente, (c) consumo de electricidad, (d) consumo de agua de enfriamiento y (e) inversión de capital; para una planta de 16,000 Ton/a.



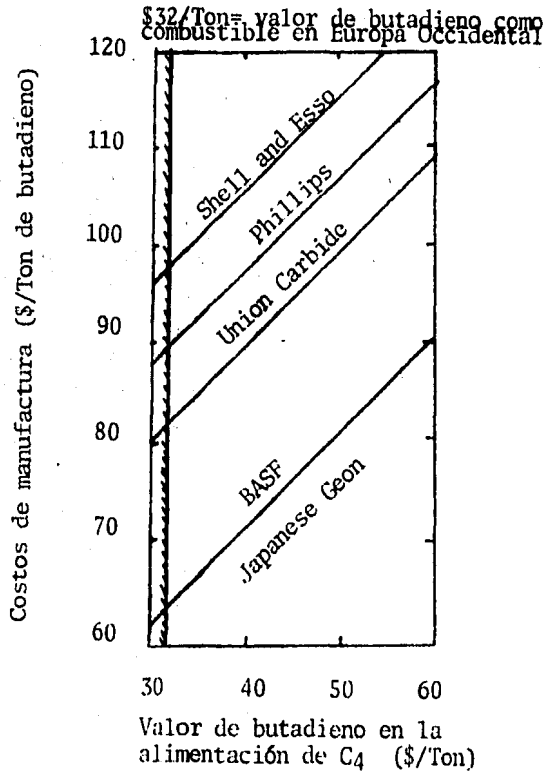


Figura 5.5  
Efecto del costo de la alimentación de butadieno en el costo de manufactura para varios procesos (97% de recuperación) basada en la Fig. 5.2

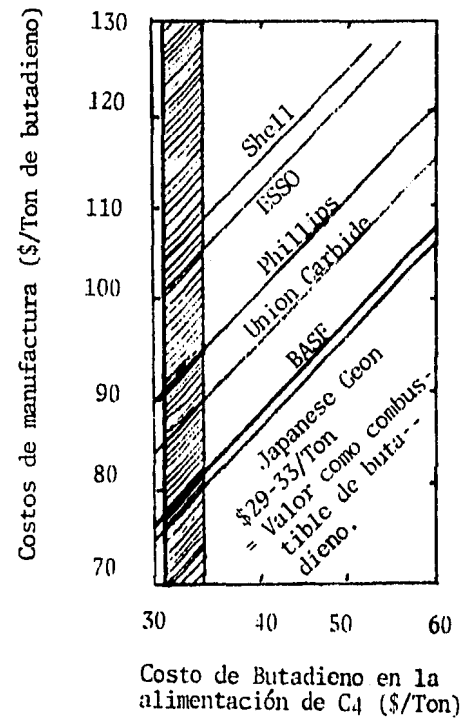


Figura 5.6  
Efecto del costo de la alimentación de butadieno en el costo de manufactura para varios procesos, basada en la Fig. 5.3

## CONCLUSIONES

### CONCLUSIONES

- 1.- Del estudio realizado se ha encontrado que la tecnología para la producción de butadieno, compuesto que polimeriza fácilmente y que se utiliza principalmente para la elaboración de hules sintéticos como: el hule estireno-butadieno, hule polibutadieno y hule acrilonitrilo-butadieno, ha sido desarrollada ampliamente en Estados Unidos, en Europa Occidental y en Japón lo cual se debe principalmente al gran incremento que ha tenido la demanda de hules sintéticos en los últimos años. La Tecnología ha sido enfocada desde diferentes puntos de vista en función de los recursos de cada uno de los países que la han desarrollado; por este motivo para el estudio de los procesos se ha hecho una división que los agrupa de acuerdo a sus características tecnológicas en seis grupos: Procesos de etanol, de deshidrogenación de n-butenos, de deshidrogenación de n-butano, de oxideshidrogenación de n-butenos, oxideshidrogenación de n-butano en presencia de halógenos y de extracción.
  
- 2.- La producción industrial del butadieno empezó en los E.U.A. durante la segunda guerra mundial debido a la escasez de hule natural suscitada en esos días, teniendo en 1941 una producción de 2,675 toneladas y para el año de 1980 la producción fue de 1,678,000 toneladas. De esta cantidad el 68% corresponde a los procesos de extracción y el 32% restante a procesos de deshidrogenación y oxideshidrogenación. De esto se deduce que la tecnología para los procesos sintéticos es la más avanzada y por lo tanto la que mayores cambios ha presentado, debido a la falta de incentivos provocados por la situación del mercado que han hecho progresivamente menos favorable el desarrollo de nuevos procesos para producir butadieno; ya que la mayor parte de la demanda mundial puede ser cubierta por el butadieno procedente de las plantas de extracción. La producción mundial de butadieno en 1978 rebasó los 4 millones de toneladas lo cual lo coloca como uno de los principales productos químicos.

En México, su consumo empezó en el año de 1965 y no se produjo hasta el año de 1974 en la planta de PEMEX de Cd. Madero con capacidad de 55,000 toneladas anuales.



3.- Los primeros procesos para producir butadieno fueron a partir de alcohol etílico donde el alcohol era obtenido por fermentación de granos. Estos procesos fueron desarrollados en Europa principalmente en Rusia y Alemania. En los E.U. el proceso a partir de alcohol fue desarrollado principalmente por la compañía Union Carbide & Carbón Chemical Company. Este proceso fue operado por dos compañías en 1943 Koppers United en Pensilvania y Union Carbide en Kentucky y West Virginia, teniendo el primero cuatro plantas y el segundo siete plantas cada una con una capacidad de 18,000 ton./año dando una producción total de 200,000 toneladas anuales de butadieno. Este proceso fue desplazado varios años mas tarde por procesos de deshidrogenación de fracciones de petróleo, debido al crecimiento petrolero; ya que por éste camino resultaba mas económico producir butadieno. Por ejemplo, para una planta de 18,000 Ton/año se requerirán aproximadamente 190,000 litros/día de alcohol, lo cual hacia el proceso incosteable.

4.- Los procesos de deshidrogenación se dividen en dos grupos dependiendo del tipo de materia prima utilizada: en procesos de deshidrogenación de n-butano y procesos de deshidrogenación de n-butenos.

Los procesos de deshidrogenación de butano son el proceso Houdry y el Proceso Phillips. El Houdry tiene la ventaja de ser un proceso versátil, ya que puede deshidrogenar hidrocarburos ligeros para producir tanto monoolefinas como olefinas a partir de parafinas de tres a cinco átomos de carbono, debido a esto se puede combinar la producción de butadieno con la de otros productos variando únicamente la alimentación. Otra ventaja del proceso Houdry, es el de ser un proceso que transforma el butano a butadieno en un solo paso mientras que el proceso Phillips necesita primero la transformación de butano a buteno y posteriormente la transformación de buteno en butadieno.

5.- Se analizaron cuatro procesos de deshidrogenación de buteno: el proceso

ESSO, el Shell, el Dow y el Phillips, estos procesos difieren principalmente en el tipo de catalizador usado, en el modo de operación (cíclico ó - continuo) y en la relación conversión/selectividad obtenida. Existen cinco catalizadores que son el ESSO 1707, el Shell 105, el Shell 205, el Dow-B y el Phillips 1490. Los dos primeros fueron sustituidos por el Shell 205, quedando tres catalizadores disponibles el Shell 205, el Dow-B y el Phillips 1490. Cada uno de ellos tienen sus ventajas y sus desventajas.

El Shell 205 tiene la ventaja de ser un proceso continuo que además presenta el menor consumo de vapor por kilo de buteno y de requerir una hora de regeneración por cada 24 horas de operación. El proceso Phillips tiene como ventaja el ser un proceso continuo que no requiere regeneración y que tiene un consumo de vapor intermedio. El Dow-B es el que presenta la mayor relación selectividad/conversión pero tiene la desventaja de ser un proceso cíclico que tiene que ser operado en un ciclo de 0.5 a dos horas de -- reacción por ciclo de regeneración, además requiere más vapor que los anteriores. En general la selección de cada uno de ellos depende de las condiciones particulares de la planta y de la economía dictada con esto.

Existen dos tipos de procesos de oxideshidrogenación: Aquellos que no utilizan halógenos y que utilizan como materia prima butenos y los que utilizan halógenos y parten de n-butano. Teniendo el primer grupo 3 procesos y el - segundo uno.

Existen tres procesos de oxideshidrogenación de butenos el British Petroleum el Phillips O-X-D y el Petro-Tex OXO-D. Estando el primero a nivel de planta piloto y los otros dos a nivel industrial.

La comparación entre ellos es difícil dado que no se encuentra reportada mucha información en la literatura sobre ellos y la poca información existente difiere principalmente en la especificación de las corrientes de alimentación y de productos, en las capacidades y en las condiciones de los servicios auxiliares requeridos.

- 7.- Existe un solo proceso de oxideshidrogenación en presencia de halógenos el proceso Shell IDAS, el cual parece tener un gran potencial pero muchos riesgos. Una planta comercial fué construída en el Sur de Francia por la Shell Dev. Co. pero aparentemente fué abandonada por que el contenido de iodo resultaba insoluble. Una planta trabajando en el mismo principio fué construida en Rusia pero fué abandonada por razones similares.

Las ventajas de usar iodo es que prácticamente no hay craqueo o formación de ningún compuesto orgánico de iodo a la temp. de reacción. Sus desventajas son sin embargo, su alto peso molecular, es costoso y se necesita una alta eficiencia en la recuperación de iodo de los ioduros orgánicos formados a bajas temperaturas, debido a que el precio del iodo es mucho mayor que el de butadieno. Otra desventaja es que es corrosivo y tienen que utilizarse materiales de construcción modificados.

- 8.- Los procesos de extracción utilizan como materia prima hidrocarburos de la serie  $C_4$  que contengan una concentración aproximada de más del 15% de butadieno. Estos procesos se utilizan también como auxiliares en las etapas de preparación de la alimentación y en la depurificación y recuperación de butadieno en los procesos de deshidrogenación y oxideshidrogenación, para obtener un producto que pueda utilizarse en los procesos de polimerización de butadieno.

Existen dos tipos de procesos de extracción, los que están basados en la separación química y los que están basados en la separación física. Del primer tipo se tiene un solo proceso, el proceso ESSO que utiliza como disolvente acetato cupro amónico. Del segundo tipo se tienen cinco procesos que son: el Phillips, el Shell, el Union Carbide, el Basf y el Japanese Geon que emplean respectivamente los siguientes disolventes: Purfural, Acetonitrilo, Dimetilacetamida, N-metil pirrolidona y Dimetilformamida.

El proceso ESSO tiene la ventaja de no usar un fraccionador para separar el CIS-2 buteno del butadieno, pero sin embargo sus principales problemas

son: la regeneración del disolvente y la necesidad de una etapa de pretratamiento si la concentración de acetilenos en la alimentación es mayor de 100 ppm, lo cual involucra grandes costos y equipo auxiliar.

En la comparación económica mostrada en el capítulo cinco puede observarse que: los procesos Basf y Japanese Geon son los que presentan los menores - costos de manufactura y de capital, mientras que los procesos Shell, Phillips y Union Carbide pueden ser competitivos en el rango de 16,000 a 30,000 toneladas anuales.

- 9.- En general los rendimientos por paso obtenidos en los procesos de oxideshidrogenación aproximadamente 60-70% son mucho mejores que los obtenidos en los procesos convencionales de deshidrogenación; esto dá como resultado una disminución en los costos de alimentación, en los equipos y en el consumo de energía, debido a que se reduce la recirculación. Además estos altos rendimientos dan ahorros significativos en los costos de purificación.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kirk-Othmer  
Encyclopedia of Chemical Technology.  
Vol. 3 2nd. Ed. 1964 John Wiley and Sons, Inc.
- 2.- Kirk-Othmer  
Encyclopedia of Chemical Technology  
Vol. 4 third Ed. 1978 John Wiley and Sons, Inc.
- 3.- Physical and Chemical Properties of Butadiene  
Petroleum Refiner 24, 6, 118-119 (1945)
- 4.- Wood, L.A. and Higgins, C.F.  
Some Physical Properties of Butadiene and Styrene  
Petroleum Refiner 22, 3, 89-90 (1943).
- 5.- Yaws, C.L.  
Physical and Thermodynamic Properties Part 18  
Chemical Engineering 83, Mar. 1, 107-115 (1976)
- 6.- MacCallum, R.N. and McKetta J.J.  
Low-Pressure Zs of C<sub>4</sub> Hydrocarbons  
Hydrocarbon Processing 42, 5, 191-194 (1963)
- 7.- Banks, R.L. and Heckelsberg L.F.  
Synthesis of Cyclohexene, Ciclohexadiene and Benzene via  
Disproportionation of Butadiene  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 14, 1, 33-36 (1975)
- 8.- Isao Ono and Keiichi Kihara  
New Process Makes COD and CDT  
Hydrocarbon Processing 46, 8, 147-150 (1967)

- 9.- Hiroyuki Morikawa and Mitsuo Sagara  
CDI/CD from C<sub>4</sub> fractions  
Hydrocarbon Processing 51, 8, 102-104 (1972)
- 10.- Hillyer, J.C. and Stalligs P.S.  
Growing Fast-Butadiene Material of the Future  
Petroleum Refiner 35, 11, 157-163 (1956)
- 11.- D'ianni, J.D.  
Look Again at the Synthetic Rubber Industry,  
Petroleum Refiner 35, 12, 164-168 (1956)
- 12.- Hatch, L.F. and Matar, S.  
From Hydrocarbons to Petrochemicals. Part 8, 12 y 19  
Hydrocarbon Processing 57, 1, 135-139 (1978), 57, 8, 153-165  
(1978) y 59, 5, 207-213 (1980)
- 13.- Crouch, W. W. and Kahle G.R.  
Take a look at CIS-Polybutadiene  
Petroleum Refiner 37, 11, 187-194 (1958)
- 14.- Linger, P.N. and Goldstein, H.J.  
Butadiene Rubber: Now by Emulsion Polymerization-Chemical  
Engineering 73, Oct. 24, 112-114 (1966)
- 15.- Prescott, J.H.  
Butadiene to Neoprene Process Makes U.S. Debut  
Chemical Engineering 78, Feb. 8, 47-49 (1971)
- 16.- Match, F.  
Nylon: What you Should Know  
Hydrocarbon Processing 42, 4, 157-164 (1963)

- 17.- Gamma, J.A. and Inouye, T.  
Manufacture of Butadiene from Ethyl Alcohol-I  
Chemical and Metallurgical Engineering 49, 12, 97-100 (1942)
- 18.- Gamma, J.A. and Inouye, T.  
Manufacture of Butadiene from Ethyl Alcohol-II  
Chemical and Metallurgical Engineering 50, 1, 94-97 (1943)
- 19.- Houdry Process Company  
Butadiene from Butane  
Petroleum Refiner 36, 11, 223 (1975)
- 20.- Houdry Process Company  
Butadiene from Butane  
Petroleum Refiner 34, 12, 134 (1955)
- 21.- Lassiat, R.C. and Parker, F.D.  
Butane Dehydrogenation by the Houdry Process  
Petroleum Refiner 22, 11, 85-90 (1944)
- 22.- Reidel, J.C.  
Making Butadiene Part 1-5  
The Oil and Gas Journal: Nov. 11, 166-171 (1957); Dec. 2,  
87-95 (1957); Dec. 9, 115-122 (1957); Dec. 16, 110-123 (1957)  
y Dec. 23, 74-80 (1957).
- 23.- Brack, W.J. and Beychok M.R.  
First Postwar Butadiene Plant  
Petroleum Refiner 36, 6, 143-147 (1957)
- 24.- Craig, R.G. and Dufallo, J.M.  
The Catadiene Process  
Chemical Engineering Progress 75, 2, 62-65 (1979)



- 25.- Butadiene  
Petroleum Refiner 28, 9, 345-346 (1949)
- 26.- Esso Research and Engineering Company  
Butadieno from Butenes  
Hydrocarbon Processing 40, 11, 227 (1961)
- 27.- Arnold, T.H.  
New Catalyst for Butadiene Unit  
Chemical Engineering 68, Oct. 30, 90-92 (1961)
- 28.- How to Make Butadiene  
Chemical Engineering 61, 9, 306-309 (1954)
- 29.- Wolf, C.N. and Bergman R.I.  
Oxydehydro  
Chemical Week, May 28, 113-122 (1966)
- 30.- Hutson, T. Skinner, R.D. and Logan, R.S.  
Phillips' new Butadiene Process  
Hydrocarbon Processing 53, 6, 133-135 (1974)
- 31.- Husen, P.C.; Deel, K.R. and Peters, W.D.  
Phillips' Butadiene Process is Success.  
The Oil and Gas Journal, Aug. 2, 60-61 (1971)
- 32.- BP Chemicals International LTD  
Butadiene  
Hydrocarbon Processing 50, 11, 137 (1971)
- 33.- Newman F.C.  
Process for Butadiene Manufacture by Catalytic  
Oxidehydrogenation of Butenes.  
Industrial and Engineering Chemistry 62, 5, 42-47 (1970)

- 34.- Welch, L.M.; Crocc, L.J. and Christmann H.F.  
Butadiene via Oxidative Dehydrogenation  
Hydrocarbon Processing 57, 11, 131-136 (1978)
- 35.- King, R.W.  
Dehydrogenate Paraffins with "I"  
Hydrocarbon Processing 45, 11, 189-194 (1966)
- 36.- King, R.  
Unsuccessful Processes-How to Avoid and Improve them  
Process Engineering, 3, 85-87 (1977)
- 37.- Esso Research and Engineering Company.  
Butadiene Extraction  
Petroleum Refiner 36, 11, 294 (1957)
- 38.- Phillips Petroleum Company  
Butadiene Extraction (Furfural)  
Petroleum Refiner 36, 11, 295 (1957)
- 39.- Peters, W.D. and Rogers, R.S.  
Improved Furfural Extraction Process  
Hydrocarbon Processing 47, 11, 131-134 (1968)
- 40.- Buell, C.K. and Boatright R.G.  
Furfural Extractive Distillation  
Industrial and Engineering Chemistry 39, 6, 695-705 (1947)
- 41.- Better Extraction Uncorks Butadiene Bottleneck  
Chemical Engineering 69, Jun. 25, 68-72 (1962)
- 42.- Coogler, W.W.  
Butadiene from Special Distillation  
Hydrocarbon Processing 46, 5, 166-168 (1967)

- 43.- Kroeper, H. and Weitz, H.M.  
Butadiene and Isoprene from Naphtha Cracking for Ethylene  
The Oil and Gas Journal, Jan 9, 98-104 (1967)
- 44.- Wagner, H. and Weitz, H.M.  
BASF Process for Production of Pure Butadiene  
Industrial and Engineering Chemistry 62, 4, 43-48 (1970)
- 45.- Takao, S.  
DMF: Newest Butadiene Solvent  
Hydrocarbon Processing 45, 11, 151-154 (1966)
- 46.- Yoshimura, T.  
How to Make Cheaper Butadiene by a New Extraction Distillation  
Chemical Engineering 73, May 9, 134-136 (1966)
- 47.- Ericsson, R.L.  
Butadiene-Petrochemical Orphan  
Chemical Engineering Progress 68, 10, 80-83 (1972)
- 48.- Stobaugh, R.B.  
Petrochemical Manufacturing & Marketing Guide Vol II  
Gulf Publishing Company Houston, Texas. 1967
- 49.- Predict Europe Butadiene Needs  
Hydrocarbon Processing 50, 5, 135-136 (1971)
- 50.- De Witt, J.D.  
Olefins Outlook  
Hydrocarbon Processing 54, 7, 121-128 (1974)
- 51.- Ponder, T.C.  
U.S. Butadiene-Coproduct or Dehydro ?  
Hydrocarbon Processing 55, 10, 119-121 (1976)

- 52.- Stobaugh, R.B.  
Butadiene: How,Where, Who-Future  
Hydrocarbon Processing 46, 6, 141-149 (1967)
- 53.- Miller, R.L.  
Butadiene's Technical Shift  
Chemical Engineering 79, Jan 24, 52-53 (1972)
- 54.- Reis, T.  
Butadiene Extraction  
Chemical and Process Engineering, 3, 65-76 (1970)