



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**  
FACULTAD DE QUIMICA

**"MONOGRAFIA SOBRE LOS PRINCIPALES  
PROCESOS PETROQUIMICOS"**

**T E S I S**

Que para obtener el título de:

**INGENIERA QUIMICA**

P r e s e n t a :

**ESTELA CASTRO BAUTISTA**

MEXICO, D. F.

1973



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

Tesis  
AÑO 1973  
FECHA 14.1.62



QUIMICA

CON AGRADECIMIENTO A MIS PADRES  
Y A TODAS LAS PERSONAS QUE ME  
AYUDARON EN LA REALIZACION  
DE ESTA TESIS.

J U R A D O

PRESIDENTE: Ing. Jorge Martínez Montes.

VOCAL: Ing. Arturo López Torres.

SECRETARIO: Ing. Roberto Andrade Cruz.

1er. SUPLENTE: Ing. Oscar Ruiz Carmona.

2do. SUPLENTE: Ing. Daniel Cervantes Martínez.

Sitio donde se desarrolló el tema: Biblioteca PETROLEOS MEXICANOS.

SUSTENTANTE: ESTELA CASTRO BAUTISTA.

ASESOR DEL TEMA: Ing. Roberto Andrade Cruz.

## C O N T E N I D O

	Pág.
PROLOGO	
INTRODUCCION	
ETILENO:	1
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del proceso. Descripción del Proceso. Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	
OXIDO DE ETILENO:	12
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Descripción del Proceso Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	
CLORURO DE VINILO:	25
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del proceso. Descripción del Proceso. Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	
ACETATO DE VINILO:	36
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Descripción del Proceso. Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	
ACETILENO:	47
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Descripción del Proceso. Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	

	Pág.
<b>GAS DE SINTESIS:</b>	62
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Descripción del Proceso. Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	
<b>AMONIACO:</b>	75
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Descripción del Proceso. Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	
<b>UREA:</b>	86
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Ventajas del Proceso. Descripción del Proceso. Diagrama de Bloques.	
<b>FENOL:</b>	97
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Descripción del Proceso. Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	
<b>MELAMINA:</b>	112
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Ventajas del Proceso. Descripción del Proceso. Diagrama de Flujo.	
<b>CAPROLACTAMA:</b>	122
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Descripción del Proceso. Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	
<b>ACIDO ACETICO:</b>	135
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Descripción del Proceso. Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	

	Pág.
ISOPRENO:	146
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Descripción del Proceso. Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	
BUTADIENO:	158
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Descripción del Proceso Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	
RECUPERACION DE AZUFRE	171
Generalidades. Algunos métodos de obtención. Generalidades del Proceso. Descripción del Proceso. Ventajas del Proceso. Diagrama de Flujo.	
BIBLIOGRAFIA.	



## PROLOGO

Conjuntamente con el desarrollo comercial de la industria petrolera, se inició el de la industria petroquímica. Y desde entonces y hasta la fecha, la petroquímica ha representado la industria mundial más importante.

Es en base a la riqueza de petróleo de un país como se mide su economía; pero no sólo es importante esta riqueza sino la forma de aprovecharla. Es por esto que los países que cuentan con los mayores recursos petroleros son los que han desarrollado de manera más intensa esta industria.

Esta industria a través de los años se ha renovado constantemente, tratando de solucionar los problemas y necesidades que se han ido presentando y mejorando en todos aspectos los procesos que en ella se utilizan.

Dada la importancia que esto representa no sólo para los profesionistas de la carrera, sino para toda aquella persona que se interese en conocer el aspecto técnico de la principal industria del país, se ha querido presentar un cuadro general de la actual industria petroquímica mundial, describiendo quince procesos petroquímicos que a juicio personal, resultan representativos de los principales derivados del petróleo.

Debido al desarrollo tan acelerado por el que atraviesa esta industria, el hecho de tratar en forma monográfica este tema, resulta de su

ma importancia porque existen algunos procesos que desde su iniciación han tenido cambios radicales en su tecnología, lográndose en ésta una recopilación de los mismos, ya que han sido cambios dinámicos debidos en parte a la política seguida por las compañías petroleras, pero sobre todo por la experiencia obtenida en la utilización de los procesos.

No se ha querido hacer un estudio detallado en ningún aspecto de los procesos, sino una descripción somera que proporcione una idea clara de lo que representa la petroquímica en la actualidad.

## INTRODUCCION

El principio de la producción de productos petroquímicos data de principios de siglo en Europa y a partir de 1918 en los Estados Unidos.

En Alemania antes de la Primera Guerra Mundial, en 1914, se produjo comercialmente el nitrotolueno de destilados de Borneo. Estos destilados de crudos de Borneo contenían entre un 25 y 40% aproximadamente de hidrocarburos aromáticos.

También al mismo tiempo, en Europa, se recuperaron en operaciones de refinación, subproductos tales como el ácido nafténico y mezclas ácidas sulfónicas; utilizándose tales subproductos en la fabricación de detergentes, emulsificantes, pinturas y hules. Mientras que en los Estados Unidos se produjo algo de benceno y tolueno.

El crecimiento de los petroquímicos fué lento durante las décadas de los años 30s y 40s.

Durante la Segunda Guerra Mundial, las plantas petroquímicas trabajaron para producir amoniaco para explosivos de nitrato de amonio, tolueno para el TNT y butadieno y estireno para el hule sintético. Al final de la Guerra no disminuyó el auge de la industria petroquímica.

En la actualidad se están instalando un sinnúmero de plantas en todo el mundo. Entre las más importantes por su capacidad que se conocen hasta la fecha, están: una planta de gas natural de la Texaco Inc. en Morgan City, Lousiana; una planta de etileno de la Mobil Oil Corp. en Beau

mont, Texas; en Sudamérica, una planta de cumeno de la Empresa Brazil Tetramer en Sao Paulo, Brasil; una planta de dicloro etileno de la Petroquim Colombiana S.A. en Cartagena, Colombia; en Europa, una planta de etileno de la Technoexport CSR, en Bratislava, Checoslovaquia; una planta de gas natural de la Amoco Internatl Oil Co. en Bacton, Inglaterra; una planta desulfurizadora de kerosina de la ANIC en Portogruaro, Italia; en Asia, una planta de deshidratación de gas natural de la Machinoport, en Groznyy, Rusia; y en Africa, una planta de gas natural de la Sonatrach en Hassi R'Mel, Argelia y una planta de gas natural licuado de la Kangan Liq Nat Gas Co. en Kangan, Irán. Todas ellas entre muchas otras.

Las plantas de mayor capacidad corresponden a las de etileno y de gas natural, ya que constituyen la materia prima de muchos productos.

En cuanto a México su política de industrialización tiende hoy en día a integrar las industrias existentes para lograr mayor productividad.

El sector privado, ha contado con la acción bastante dinámica y efectiva de organizaciones gremiales de empresas y profesionales, como la Asociación Nacional de Industria Química (ANIQ), el Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos (IMIQ) y otras, que en mayor o menor grado armonizan y coordinan esfuerzos e intereses junto a un sector público fuerte en el campo de la industria química.

El sistema legal de promoción es aplicable a los productos de

clarados petroquímicos, que caen bajo exclusivo monopolio estatal. El artículo 23 fija las condiciones y señala los productos sobre los cuales el Estado tiene derecho exclusivo de producción y propiedad. Los artículos 26 a 30 establecen lo que se entiende por petroquímica, determinan la parte de esta industria que es de exclusivo dominio fiscal por intermedio de Petróleos Mexicanos (PEMEX) u otras empresas fiscales, y la parte que puede explotar el sector privado, bajo autorización del Estado y con intervención de las Secretarías del Patrimonio Nacional y de Industria y Comercio, previa consulta a Pemex.

A consecuencia de los incrementos logrados y de la manufactura de nuevos artículos, el sector químico ha sido un elemento dinámico del desarrollo dentro de la economía mexicana, logrando más que duplicarse su volumen de producción a partir de 1960.

En el grupo de los principales productos químicos minerales, se destaca la producción de ácido fosfórico y nítrico y de amoníaco, en respuesta a la creciente producción nacional de abonos. También en los álcalis sódicos se notó un gran incremento en los últimos años, importándose sólo el 30% del consumo. Uno de los principales obstáculos para el desarrollo de la industria de la sosa cáustica era la falta de aprovechamientos para el cloro; sin embargo, la producción de etilenglicol, pentaclorofenol, ácido 2,4 diclorofenoxi-acético, solventes clorados, toxafeno, etc., ha venido a resolver el problema.

En el grupo de los principales productos orgánicos, destaca

la producción de aromáticos de Pemex, suficientes para hacer frente al creciente consumo interno.

La producción de plásticos y resinas después de un intenso crecimiento en 1964 (56%), decayó rápidamente.

En 1965 se comenzó a producir el acetato de vinilo. Entre los productos que ya se fabricaban anteriormente a esta fecha, destaca el cloruro de polivinilo, el poliestireno y los plastificantes ftálicos.

En el grupo de las fibras sintéticas y artificiales aumentó grandemente la producción interna de las poliamídicas y poliéstericas; la producción de fibras artificiales, tanto de acetato como de rayón tuvo escaso crecimiento.

En cuanto a otros grupos de productos químicos, aumentó la producción de negro a humo, litargirio, detergentes, dodecibenceno y tripolifosfato de sodio, tetraetilo de plomo, silicato de sodio, etc.

Los incrementos descritos, y la aparición de una serie de productos básicos e intermedios, ha repercutido favorablemente en la estructura interna de la producción, habiendo aumentado la proporción de los productos básicos e intermedios y disminuído la de los productos para-químicos y de consumo final, tendencia ya comprobada en los países de mayor desarrollo en este campo.

A su vez aumentó aceleradamente la producción de abonos y de insecticidas reduciendo la presión que sus importaciones ejercía sobre la balanza de pagos.

En cuanto a las plantas instaladas en México en los últimos años, se cuentan: plantas de amoníaco, paraxileno, isomerización de xileno y eliminación de  $\text{CO}_2$ , en Cosoleacaque; de cracking catalítico y butadieno en Cd. Madero; de etileno, dicloro etileno, percloroetileno y cloruro de vinilo en Pajaritos, Ver.; de etano gas natural, girbotol, dodecilbenceno, etileno, propileno y tetrámero en Poza Rica; de desalinación eléctrica e hidroc cracking en Salamanca, todas ellas de Pemex. Se han instalado además otras plantas como son: una planta de urea y negro de humo en Salamanca; una planta de hidrógeno en Mexicali; una planta de nylon 6 en Monterrey y una de caprolactama en Salamanca.

## ETILENO

GENERALIDADES:- La industria petroquímica se ha encontrado con muchos problemas durante esta década. Estos problemas incluyen: la inflación en materiales de construcción, la utilidad y costos de alimentación y la sobreconcentración industrial con sus respectivos problemas ecológicos y de trabajo.

El crecimiento de la demanda de etileno ha sido tomado como el modelo para la producción de olefinas en la mayor parte del mundo.

Este modelo muestra un crecimiento global que permaneció casi constante a razón de un 17-18% anual durante treinta años debido a la introducción de nuevos procesos y productos. Y este crecimiento podrá permanecer en este nivel durante la presente década. Sin embargo existen dudas acerca del crecimiento de nuevas áreas, las cuales no se sabe si se desarrollarán rápidamente para compensar la declinación anticipada en el crecimiento de mercados establecidos.

Como los problemas petroquímicos actuales son tratados por medio de análisis de revisiones anteriores, se han hecho previas sobreestimaciones del mercado de olefinas. Puede preverse una producción de 60 millones de toneladas para 1980, dependiendo de la solución de muchos problemas.

La demanda de etileno y su localización geográfica han cambiado



sustancialmente en los últimos 20 años. En 1950, la producción mundial se concentraba en los EUA, pero hoy en día Norte América constituye únicamente el 45% de la producción mundial y se espera que para 1980 sea sólo el 33% o menos. Rusia, Europa del Este, Latinoamérica, el Caribe y los países productores de petróleo del Medio Oriente y Africa, son las áreas importantes de mayor incremento durante la presente década. En Europa Occidental (con una población mayor en un 50% que los EUA y un alto grado de industrialización) continuará su incremento en el consumo de etileno. Es probable que durante esta década o poco después, la demanda en Europa Occidental exceda a la de Norteamérica.

La producción de olefinas y otros productos petroquímicos, está influenciada por factores económicos e industriales en general.

El etileno constituye el más importante compuesto petroquímico por la gran variedad de productos que de él se derivan. Fue descubierto en 1795. Tiene numerosas aplicaciones en la industria; su principal derivado es el óxido de etileno. Es insoluble en agua. Biológicamente se emplea como anestésico general; su fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ . Los principales coproductos del etileno, son el propileno y el butadieno, ambos con gran importancia en la industria de los hules sintéticos y otras.

En lo que respecta a los diferentes tipos de alimentación para la obtención del etileno, los costos de producción estimados, proporcionan los siguientes datos para la selección de la alimentación:

- a) De acuerdo con el precio de los subproductos, el etileno puede producirse a más bajo precio a partir de la nafta en Europa y a partir de hidrocarburos ligeros en los EUA.
- b) A partir de las nuevas alimentaciones consideradas, el n-butano y el gasóleo pesado son las más importantes actualmente en los mercados de EUA y Europa respectivamente.
- c) Ya que los costos de la nafta son aproximadamente 50% más altos en los EUA que en Europa, la producción del etileno a partir de la nafta no compete con alimentaciones de hidrocarburos ligeros en los mercados de EUA en el presente.

#### ALGUNOS METODOS DE OBTENCION.-

1.- Proceso CF Braun y Co.- Este es un proceso para la producción de etileno, propileno, butadieno, benceno y otros productos, a partir de gas de refinación, etano, propano, butano, naftas y gasóleos.

La alimentación a base de nafta se somete a un cracking térmico en presencia de vapor de agua en hornos de pirólisis tubulares. La relación óptima de subproductos a etileno se establece por medio de estudios económicos.

La corriente que sale del horno se enfría en intercambiadores de transferencia en línea por medio de generación de vapor a presiones superiores a 1 800 psi. El calor que se recupera de la corriente del horno y del gas que sale por la chimenea, se usa como fuente de energía. Esto permite el balance de vapor de una combinación óptima de turbinas de vapor, turbinas de gas

y motores eléctricos.

Los gases enfriados se apagan con combustóleo recirculante y se lavan para remover fracciones de combustóleo. La presión más baja en el apagado se logra por contacto directo con agua fría. Los productos en el rango de las gasolinas se condensan en este paso con el vapor que se denominará de dilución de la sección de pirólisis. El agua condensada se vaporiza y se recircula como vapor de dilución a los hornos de cracking. (\*)

Los gases no condensados se comprimen y procesan para eliminar gases ácidos. Se usan sistemas basados en aminas u otras soluciones regenerativas seguidas de un lavado cáustico. Después los gases se secan con alúmina o mallas moleculares.

La secuencia de fraccionación varía de acuerdo con el tipo de alimentación, pero comunmente incluye una depropanización antes de una demetanización. El acetileno se remueve por hidrogenación catalítica del propano y propileno y de la corriente de ligeros que se obtienen del depropanizador.

La alimentación del demetanizador se enfría en pasos sucesivos para condensar metano y productos pesados, mientras que el  $H_2$  sale como producto gaseoso. El metano se separa de los etanos y etilenos, de los propanos y propilenos y la corriente de etano se fracciona en un separador de etano para producir 99.9% de etileno. El etano se recircula normalmente como carga a la sección de pirólisis.

Los propanos y propilenos se pueden hidrogenar catalíticamente para ob-

tener las especificaciones químicas del propileno, o pueden fraccionarse en un separador de propano para producir propileno para polimerización, de 99.5% de pureza.

El debutanizador produce una corriente en la parte superior, de butano la cual puede procesarse para extraer butadieno y otros productos del butano. Los productos del pentano pueden hidrotratarse para producir una gasolina estable o pueden procesarse posteriormente para recuperar aromáticos o fracciones de pentano conteniendo isopreno.

La refrigeración se realiza con un sistema de cascada de etileno-propileno el cual puede integrarse con los etanos y propanos obtenidos de la fraccionación, reduciendo los costos de instalación.

La producción total de etileno varía a partir de la alimentación considerada; alrededor de un 80% para etanos comerciales; un 35% para naftas parafínicas ligeras; y abajo de un 20% en peso a partir de gasóleos pesados.

2.- Proceso M. W. Kellog, Co.- Este proceso está basado en la producción de etileno y coproductos olefínicos y aromáticos por medio de la pirólisis de hidrocarburos como son; gas de refinería, etano propano, butano, gasolina natural, naftas ligeras y pesadas, kerosina, aceite diesel y gasóleos ligeros y pesados.

En los hornos de pirólisis, la alimentación se combina con vapor de agua para convertirse en un gas olefínico. Para dar mayor flexibilidad cuando la alimentación del cracking es líquida, deben controlarse los parámetros de tem

peratura, presión y tiempo de residencia del proceso. La Kellog logra esta flexibilidad gracias al uso de un horno con las secciones de pirólisis completamente separadas. Para lograr las condiciones óptimas en el cracking existe un control automático del calor que se suministra.

Los gases de pirólisis se enfrían facilitando la generación de vapor y se enfrían nuevamente en el fraccionador de pirólisis, donde se separa el combustible de la corriente de gas principal. Los gases fríos se comprimen después en un compresor centrífugo de pasos múltiples con enfriamiento y eliminación del líquido entre los pasos. Los gases pasan después por sistemas para eliminar el gas ácido y posteriormente secarlos. La salida de los secadores se alimenta al demetanizador en donde se remueve una corriente rica en  $H_2$ . Una parte de esta corriente se ultrapurifica para usarse en los convertidores catalíticos. En el demetanizador se fraccionan el metano e  $H_2$  de los productos pesados y del etano y etileno.

Los fondos del demetanizador fluyen al deetanizador donde se fraccionan el etano y etileno en la parte superior. Se añade el  $H_2$  a esta corriente superior y se pasa a los convertidores de acetileno para remover el acetileno del etileno producido. La corriente que sale del convertidor pasa al separador de etano, donde el etileno producido se fracciona por arriba, y en los fondos el etano se recircula a la sección de pirólisis. Se logra una recuperación de más del 99% del etileno producido en el horno de pirólisis.

Los fondos del deetanizador que contienen propano, propileno y materia-

les pesados fluyen a presión al depropanizador donde se separan, en una corriente por la parte superior de propano y una por el fondo de butano y pesados.

El producto de la parte superior se manda a los convertidores de metil acetileno para remover el metil acetileno y el propadieno. La corriente que sale del convertidor se puede separar con un grado de 92 a 94% de propileno o se puede mandar a un separador de propano para producir propileno de 99% en mol o más para polimerización.

Los fondos del depropanizador pasan al debutanizador, donde una corriente de butadieno-butileno rica en butano, se separa de las gasolinas aromáticas de la pirólisis.

La refrigeración se realiza por medio de un sistema de cascada externa de propileno-etileno.

Las alimentaciones líquidas dan productos con diferentes características. Y dependiendo de la alimentación, la producción de etileno puede ser arriba de un 35% para naftas y un 30% para gasóleos. La fracción de propano producido contiene de 90 a 95% de propileno. La fracción de butano producido contiene un alto porcentaje de butadieno. La fracción de gasolina de la pirólisis principal, contiene un 50% de compuestos aromáticos.

3.- Proceso BASF.- Se ha desarrollado un nuevo proceso para obtener etileno y propileno en un lecho de coke fluidizado a partir de cualquier crudo o fracción de bajo punto de ebullición. El desarrollo del proceso fué hecho por la

BASF (Badische Anilin and Soda Fabrik, A. G.) de Alemania.

El cracking pirolítico de hidrocarburos alifáticos para dar olefinas gaseosas, es un proceso altamente endotérmico. El cracking del gasóleo crudo se realiza a  $720^{\circ}\text{C}$ . También se introduce vapor y con un tiempo de residencia de aproximadamente dos segundos, se forman sólidos fluidizados del coke de petróleo durante el proceso. El residuo primario se regresa al reactor y después de un cracking se produce coke y gas. Por la parte inferior de la malla del reactor se introduce una mezcla de vapor precalentado y oxígeno. El crudo precalentado, y en una corriente aparte, el aceite recirculante de alto punto de ebullición junto con sólidos lavados fuera del gas de cracking se introducen en el lecho fluidizado por medio de orificios localizados en la malla. Se mide la cantidad de oxígeno para asegurarse de que la temperatura de reacción deseada se mantiene en un rango de  $700$  a  $750^{\circ}\text{C}$ . El coke de petróleo producido en exceso durante el cracking se saca del lecho fluidizado.

La corriente de vapores y gases de cracking entran a un ciclón donde la mayoría de los sólidos acarreados se remueven para regresarse por gravedad al lecho fluidizado. Los vapores y gases que salen del ciclón que contienen pequeñas cantidades de sólidos granulares junto con hollín y polvo fino, se pasan al apagador, en donde se enfrían a cerca de  $300^{\circ}\text{C}$  inyectando algo del combustóleo de cracking recirculado. Con esto, el hollín, el polvo y sólidos granulares se remueven y el combustóleo ya contaminado se separa del gas en el separador. Este combustóleo junto con el cracking se recircula de la salida del

fondo de la columna al apagador; el combustible en exceso se regresa al reactor. Los vapores y gases que salen del separador se alimentan a la columna, donde los componentes se condensan a temperaturas cercanas al punto de condensación del vapor. El calor necesario para el vapor se obtiene del combustible que se saca del fondo de la columna, pasando por un cambiador de calor y regresando después a una capa de empaque. Se obtiene una fracción rica en naftaleno como una corriente lateral de la columna, y una fracción rica en aromáticos ligeros y agua se saca del separador.

El proceso de mayor interés para la obtención del etileno, es el desarrollado por la Lummus Co. por tener el mayor número de plantas en el mundo.

GENERALIDADES DEL PROCESO. - Este proceso produce etileno propio para polimerización (99.9% en vol.). Los principales subproductos son, propileno (como producto químico) o como copolímero, una corriente de butano rica en butadieno y gasolina de pirólisis.

Este proceso difiere de los otros procesos anteriormente descritos principalmente en el tamaño del equipo y en menor grado el equipo de separación para los fondos del depropanizador que resulta innecesario ya que estos fondos son relativamente pequeños. Debido a las grandes cantidades de propano presentes en la corriente de propano y propileno, se requiere un fraccionador de propano-propileno.

DESCRIPCION DEL PROCESO. - La alimentación de hidrocarburos (nafta ó gasóleos) se precalienta y se somete a un cracking en presencia



de vapor en hornos de pirólisis tubulares SRT (Hornos de Cracking de corto tiempo de Residencia desarrollados por la Lummus Co.)

El producto que resulta, sale del horno a 1 500 - 1 600°F y se apaga rápidamente en cambiadores en línea, los cuales generan vapor de alta presión.

La corriente que sale del horno, después de apagada, fluye al fraccionador de gasolina donde la fracción de gasóleos pesados se separa de la gasolina y de las fracciones ligeras.

El enfriamiento final de la corriente que sale del horno se completa con una corriente directa de agua en la torre de apagado.

El gas que sale de la torre de apagado se comprime en una compresora centrífuga de pasos múltiples entre 500 y 550 psig.

Los hidrocarburos condensados en los primeros pasos de compresión se regresan a la torre de apagado.

El gas comprimido se seca después y se manda a una serie de enfriadores donde se separa el hidrógeno de los hidrocarburos. Todos los hidrocarburos condensados fluyen a la sección de fraccionación para separarse en los productos deseados.

El acetileno presente en la parte superior del deetanizador se hidrogena. La corriente de etano-etileno resultante se alimenta al fraccionador de etileno donde se saca el etileno producido. El etano que sale por el fondo del fraccionador de etileno, se recircula a los hornos de cracking o se separa como producto.

El depropanizador recibe como alimentación los fondos del deetanizador y del agotador de condensados. Los fondos del depropanizador fluyen al debutanizador el cual separa la corriente de hidrocarburos restante, en una mezcla de butano-butadieno y gasolinas ligeras.

El sistema de refrigeración consiste de un sistema de cascada de siete pasos con etileno y propileno como refrigerantes.

VENTAJAS DEL PROCESO. - Las verdaderas ventajas se derivan de la alimentación utilizada, ya que esta debe estar de acuerdo con los recursos naturales locales.

El proceso de la Lummus Co. resulta ser ventajoso sobre los demás debido a sus economías y a la adaptabilidad de éste a casi todas las condiciones locales.

Además como se dijo anteriormente, es el proceso que cuenta con mayor número de plantas en el mundo.

(\*) Cracking. - Rompimiento de una molécula de hidrocarburo por la acción del calor. En presencia de un catalizador se le denomina catalítico.

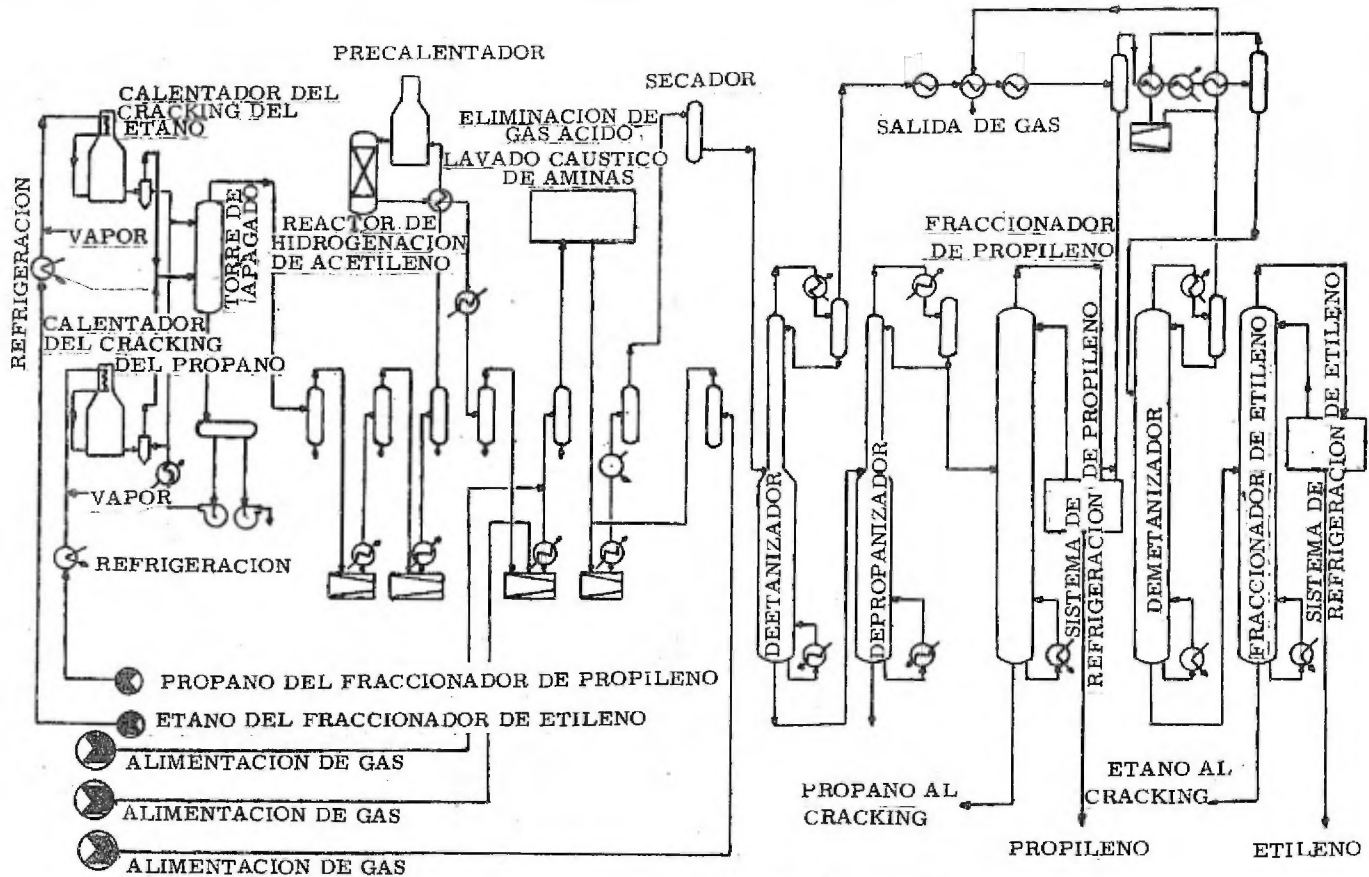


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO LUMMUS CO. PARA LA OBTENCION DE ETILENO

## OXIDO DE ETILENO

GENERALIDADES.- Hasta 1969 más del 84% de la capacidad industrial del óxido de etileno se derivaba de los procesos de oxidación directa.

El consumo del óxido de etileno se incrementó a razón de un 7 a 9% anual entre 1968 y 1969 y probablemente este incremento persista hasta 1975. El etilen glicol seguirá siendo el más grande consumidor del óxido de etileno con un 59% del consumo total del óxido de etileno. Entre los derivados del etilen glicol, han dominado los anticongelantes pero para 1974 esto corresponderá a las fibras poliésteres. Otros mercados mayores del óxido de etileno son los surfactantes, las etanolaminas, los polietilen glicoles y los eterglicoles.

La Unión Carbide cuenta con la participación más grande en la industria del óxido de etileno con una capacidad industrial estimada en un 38%; y mantendrá baja su participación en esta industria para que nuevos productores entren en el mercado.

Entre los principales usos del etilen glicol, están los anticongelantes que representan el mayor consumo del etilen glicol con un 66% de la producción total de éste. La industria mundial ha establecido un crecimiento de un 5% anual para el futuro, basándose en la demanda, pero la mejor estimación podría ser del 2 al 3% anual dependiendo del crecimiento de la eco-

nomía.

Las fibras y películas de poliéster, han aumentado rápidamente el uso del etilen glicol, con un consumo del 26% de la producción total.

Europa, Los Países Bajos y Bélgica son los principales consumidores del etilen glicol exportado por los EUA.

En la categoría de los surfactantes se pueden incluir los fenoles alquil etoxilados, los alcoholes altamente etoxilados, los ésteres grasos del polietilen glicol y los ésteres grasos del sorbinol etoxilado, derivados todos ellos del etilen glicol. Y el crecimiento más rápido de estos surfactantes vendrá con los etoxilatos biodegradables.

Otros de los derivados son las etanolaminas, en donde están incluidas:

1) la monoetanolamina usada para emulsificantes en riegos agrícolas y pinturas, como intermediaria en jabones y detergentes, inhibidores de corrosión y lo más importante como un absorbente de gas ácido, 2) la dietanolamina, usada para detergentes líquidos, pinturas emulsionadas, aceites, champús, limpiadores; también se usa en productos químicos especialmente textiles y productos químicos intermedios para plásticos y resinas, 3) la trietanolamina que se usa para jabones de ácidos grasos en cosméticos, para limpiadores en seco y champús.

Los polietilen glicoles son otros derivados dentro de los que se pueden considerar el dietilenglicol, cuyos principales usos son las resinas poliéster, acondicionadores y lubricantes textiles, y solventes. También está

el trietilen glicol que se usa en la deshidratación del gas natural, como humectante y como solvente. Y por último el polietilen glicol que se utiliza como surfactante noniónico, para lubricantes, recubrimientos de papel, adhesivos y cosméticos.

Los éteres glicoles también son derivados del óxido; entre ellos están el etilen glicol, el éter monometílico, el etermonometílico etilen glicol, el etermonobutil etilenglicol y los éteres di y trietilenglicol. El principal uso para los éteres glicol es como solvente. Sin embargo, tiempo atrás, una gran cantidad del éter monometil etilen glicol se utilizaba como aditivo para el combustible de los aviones jet.

El etilen glicol seguirá con un uso principal en los derivados de poliéster. Se especula una baja en el precio del óxido de etileno debido a: 1) un incremento en el uso de procesos de oxidación, 2) un incremento en el uso de oxígeno en vez de aire como alimentación, 3) progresos continuos en los procesos y 4) grandes unidades.

El nivel de los precios del óxido puede variar debido al precio del etileno que es el componente que resulta más costoso para la producción del óxido de etileno.

En el presente más de la mitad del óxido de etileno se produce por el proceso más antiguo, el de la clorhidrina, el cual consume cerca de 2 lb. de cloro/ lb. de óxido de etileno; por tanto este proceso representa el segundo lugar en cuanto a consumo de cloro.

El proceso más común por oxidación directa del etileno, fué

desarrollado por la Scientific Design Company, Inc., hace 7 años, y se ha comercializado en gran número de países.

ALGUNOS METODOS DE OBTENCION. - A finales de la década de los 50's, el proceso de la clorhidrina era el método principal para la manufactura del óxido de etileno. Hoy en día la Dow Chemical es el único productor que utiliza todavía el proceso de la clorhidrina.

1. - Proceso de la Clorhidrina. - En el proceso de la clorhidrina, el etileno se burbujea a través de una solución de cloro en agua. Se obtiene una solución diluída de clorhidrina en agua. Se neutraliza la solución ácida y después se saponifica con cal; el óxido de etileno se destila y purifica, mientras que la solución del cloruro de calcio también diluída se recupera y se descarga.

Normalmente, la eficiencia (en base a una mol) de conversión de etileno directamente a óxido de etileno por medio de este método es de un 75 a 80%. El resto se pierde con el gas que se desprende, se convierte en subproductos (dicloro etileno, eter dicloroetílico, etc.), o se pierde como glicol en la solución acuosa de cloruro de calcio.

El consumo de etileno por libra de óxido de etileno es de 0.79 a 0.84 lb. mientras que el consumo de cloro es de 2 lb./ lb. de óxido. El consumo de cal es alrededor de 2 lb./ lb. de óxido.

2. - Proceso Shell. - Hace algunos años, la Shell Development Company inició un trabajo de investigación dirigido a la producción de óxido de etileno. El experimento se inició en 1952 en una planta piloto con una producción diaria de 300 ton. Como resultado de esto, se estableció el proceso de una mane

ra comercial.

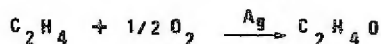
El proceso se lleva a cabo en dos pasos; el primero consiste en una oxidación catalítica directa del etileno con oxígeno en reactores de lecho fijo. Puede usarse aire pero resulta más económico el oxígeno. El segundo paso es la hidratación térmica del óxido de etileno a etilenglicol. El catalizador para la oxidación del etileno contiene plata, lo cual le dá un tiempo de vida satisfactorio de un año entre regeneraciones y puede renovarse fácilmente.

Este proceso de oxidación directa se tratará más ampliamente a continuación.

#### GENERALIDADES DEL PROCESO.

La oxidación directa del etileno se lleva a cabo en fase vapor usando aire ú oxígeno de alta pureza con un catalizador de plata.

La reacción es la siguiente:



Todas las unidades de oxidación directa pueden dividirse en 4 subunidades, de acuerdo a su función: 1) la reacción de oxidación del etileno, 2) la recuperación de la corriente de óxido de etileno; 3) el purgado de los gases como subproductos de la corriente de recirculación y 4) la purificación del óxido de etileno. La subunidad de la reacción de oxidación, es el "corazón" del proceso y se realiza en un reactor tipo cambiador de ca



lor con tubos empacados con un catalizador de plata. Las dos reacciones primarias que ocurren son; la oxidación parcial del etileno a óxido de etileno y la oxidación total del etileno a  $\text{CO}_2$  y agua. Si la primera reacción es ligeramente exotérmica, la última es altamente exotérmica, dando con esto una gran regeneración de calor. La configuración del reactor facilita la regeneración del calor de reacción haciendo circular un flujo para transferencia de calor alrededor de los tubos. Este calor puede usarse para generar vapor en una caldera.

Se hace hincapié en el diseño y control del reactor para minimizar efectos indeseables de temperatura. Específicamente para limitar los altos gradientes de temperatura, el catalizador puede distribuirse a través de los tubos y usarse anticatalizadores para evitar la oxidación del etileno a  $\text{CO}_2$ . El calor de mezclas explosivas se elimina inyectando un diluyente inerte en la alimentación y minimizando el tiempo de contacto con el lecho de catalizador a pocos segundos.

Algunos procesos que compiten en la oxidación directa son los que usan comercialmente la Scientific Design Co., Shell Development Co., Unión Carbide, Dow y Japan Catalytic Chemical Industry Co. Aunque las condiciones específicas del proceso difieren entre estos procesos, básicamente son similares. En estos procesos después de la reacción, el óxido de etileno en la corriente de salida del reactor se absorbe en una solución acuosa diluida para separar el óxido de etileno sin reaccionar del aire (u oxígeno). Después la solución se fracciona para sacar el óxido de etileno el cual posteriormente

se purifica removiendo los productos finales tales como el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{N}_2$ . El proceso japonés incluye algunas facilidades para hidratar parte del óxido de etileno producido a etilen glicol. El di y trietilen glicoles producidos como subproductos son relativamente proporcionales a cada uno, y el monoetilen glicol puede variar al cambiar las condiciones de reacción. La mezcla de glicol se deshidrata y fracciona a una presión reducida para separar los diferentes glicoles producidos.

En contraste con el proceso de la clorhidrina, el cual usa cloro para oxidar la molécula de etileno, la Scientific Design Co. tiene un proceso que oxida el etileno con oxígeno (tal y como se encuentra en el aire) con la ayuda de un catalizador, absorbiendo el óxido con un sistema sencillo de desorción seguido de una destilación y purificación. La reacción fué descubierta por un francés llamado Lefort. Los únicos subproductos de la reacción son  $\text{CO}_2$  y agua y en el producto no se encuentra acetaldehído ya que es bastante puro en comparación con el de la clorhidrina.

Las razones para ello son que todos los productos intermedios tales como el acetaldehído, se oxidan rápidamente a  $\text{CO}_2$  en las condiciones de la reacción. Con estas ventajas se consideró al proceso desde un punto de vista comercial.

La Scientific Design Co. ha puesto mucha atención en todos los factores que son necesarios para este desarrollo comercial, como el que la producción aumente. Actualmente dentro de ciertos límites la producción puede variar permitiendo una operación forzada la cual en ciertas circunstancias

resulta ventajosa. En general la obtención del óxido de etileno puro es del 55 al 65% teórico ( en base a 1 mol) en condiciones normales y un 70% es posible en condiciones especiales. Estas cantidades equivalen a un consumo de etileno de 0.92 a 1.16 lb/ lb de óxido de etileno. Desde otro punto de vista la eficiencia del proceso en condiciones comerciales, es casi máxima teóricamente, y puede pensarse en un posible incremento de esta eficiencia.

Los costos han reducido sustancialmente gracias a una cuidado ingeniería en cada punto y a un análisis de todas las variables del proceso.

Se nota también que una planta de clorhidrina de acuerdo a su magnitud presenta mayores problemas de corrosión que una de oxidación directa, la cual resulta relativamente no corrosiva.

Se han desarrollado nuevos catalizadores rugosos con un tiempo de vida bastante largo, y una eficiencia también notoria durante este tiempo de vida.

Se ha puesto una especial atención en la reducción del equipo y la aplicación de un control automático, lo que produce una operabilidad mejor. Se ha tratado de evitar el fuego y las explosiones con estudios en el diseño y en la medida de seguridad de operación.

Al igual que el proceso de la clorhidrina, este proceso de la Scientific Design, es capaz de producir todo su producto como óxido puro, el cual puede convertirse a varios derivados del óxido, incluyendo el glicol.

El sistema es por tanto 100% flexible porque no se encuentra un comportamiento igual en trabajos anteriores de este tipo.

Mientras que el catalizador tiene un papel esencial en todo el proceso, los factores de ingeniería y operación son importantes en cada paso para lograr un proceso verdaderamente comercial.

La primera planta que utilizó el proceso de la Scientific Design Co., estuvo supervisada por la Société Naphtachimie de Etang-de-Berre en Francia. Otra planta de óxido de etileno-etilen glicol de diseño similar fue construída por la Allied Chemical & Dye Corporation en Orange, Texas. Estas dos son las primeras plantas de oxidación directa. Por último, la reducción de costos hace posible que este proceso tenga mayores aplicaciones del óxido de etileno en la industria química.

#### DESCRIPCION DEL PROCESO.

El proceso SD es en particular interesante porque muestra más detalles en las diferencias que existen entre los diagramas de proceso cuando se usa oxígeno en vez de aire como alimentación. Cuando se usa aire como oxidante, una parte del gas que sale por el absorbedor principal, se manda a un "reactor de purga" secundario, en donde posteriormente se convierte el etileno que no reacciona. La corriente de salida del reactor se enfría, y el óxido de etileno se absorbe en un absorbedor de purga donde los gases residuales se descargan del sistema.

Cuando se usa oxígeno, se elimina el sistema secundario. Por

el contrario, una parte del gas que sale por la cabeza del absorbedor se manda a un sistema para eliminar el  $\text{CO}_2$  antes de regresarlo al sistema de re-  
acción.

La alternativa de usar aire u oxígeno puede tener una significa-  
ción económica en el proceso. Con alimentación de aire, el oxígeno se dilu  
ye con 4 partes de su volumen de nitrógeno. Por esto, el nitrógeno deberá  
separarse y purgarse, lo que requiere un equipo de recirculación mayor, au  
mentando esto los costos de instalación. Este costo puede contrarrestarse  
parcialmente incrementando la conversión de etileno por paso en el reactor,  
con lo que se reducirá el tiempo de recirculación. Cuando se usa oxígeno,  
se emplea un sistema con un solo reactor de alta selectividad, con baja con-  
versión por paso y una alta concentración de reactantes y baja pérdida de pur  
ga.

Por esto, este sistema requiere que el  $\text{CO}_2$  se remueva en un  
sistema adicional de desorción-agotamiento para conservar baja la pérdida de  
purga de oxígeno y el etileno. De esto, puede deducirse que la diferencia en-  
tre ambos procesos no es obviamente intuitiva y deberá determinarse para el  
uso de cualquiera de ellos, un análisis económico detallado en el cual se con-  
sideren los precios y las purezas del oxígeno y del etileno.

Son significativos los adelantos en el mercado, en cuanto a los  
catalizadores de oxidación, la tecnología a alta presión, el diseño del reactor  
y los métodos de fabricación, porque producen una mejor transferencia de ca-  
lor.

Influyen muchas variables en la reacción de oxidación directa.

Algunas de las más importantes son: 1) concentración del etileno, 2) concentración de hidrocarburos, 3) concentración de oxígeno, 4) concentración de  $\text{CO}_2$ , 5) velocidad de flujo, 6) presión, 7) caídas de presión, 8) temperatura, 9) vida y composición del catalizador, 10) envenenamientos, 11) materiales de construcción, 12) tipo de lecho y 13) altura del lecho.

Deben limitarse las concentraciones de hidrocarburos, oxígeno, inertes y óxido de etileno.

El diseño apropiado de una planta de lecho fijo, el cual involucra un cambio dentro de ciertos límites de temperatura, presión, volumen de flujo, catalizador, produce un significativo gradiente de temperaturas y una lenta eliminación del calor. La Scientific Design Co. Inc. estudió originalmente estos dos tipos de lecho, incluyendo resultados de la planta piloto. No obstante el desarrollo del lecho fijo últimamente fué cambiado por varias razones. El lecho fluidizado es también útil en ciertos casos pero en investigaciones desarrolladas, se comprobó que no resulta ser el mejor para la reacción del óxido de etileno. Para esta reacción se encontró que la producción más alta, las instalaciones más reducidas y la mayor sencillez del diseño y operación corresponden al uso de un lecho fijo.

#### VENTAJAS DEL PROCESO.

A las ventajas del proceso SD deben agregarse las ventajas que ofrece el proceso de oxidación directa. Existen dos factores primordiales que

se deben considerar; los costos de instalación y de operación. Es difícil hacer una comparación de costos básicos entre los procesos de oxidación directa y el de la clorhidrina debido a que esto depende de si se fabrica el etileno o el cloro dentro del proceso. Si ninguno de los dos se produce, los costos de instalación son los mismos para ambos procesos. Si se fabricara el etileno en uno de ellos, los costos de instalación aumentarían un poco, pero si se fabricara el cloro en adición al etileno los costos serían mucho mayores. Pero lo mejor es hacer una comparación entre los costos de operación de ambos procesos ya que normalmente estos precios reflejan a los propietarios de las plantas el aspecto satisfactorio de la instalación.

Al hacer una comparación de los costos de operaciones se debe considerar, materia prima, utilidades, trabajo, mantenimiento, producciones y alimentaciones.

Las utilidades forman una pequeña parte del costo total y son casi las mismas para ambos procesos. Por tanto no tienen gran significación en ninguna comparación de costos.

Los costos de mantenimiento para el proceso SD son más bajos, pero si se considera el costo de reemplazamiento de catalizador requerido en el proceso de oxidación directa, entonces la diferencia será mínima.

Con esto se ve que la diferencia primordial entre los dos procesos está en el consumo de materia prima.

El proceso de la clorhidrina requiere cerca de 2 lbs. de cloro y 0.8 lb. de etileno produciendo 0.22 lb. de dicloro etileno por lb. de óxido de

etileno. El proceso de oxidación directa requiere cerca de 1.04 lb. de etileno y nada de cloro.

Ya que por 6 lb. de cloro se consume 1 lb. de etileno, el proceso de la clorhidrina solo resulta económico cuando el precio del etileno es 6 veces mayor que el del cloro.

Paralelamente con el desarrollo del proceso SD, existen varios procesos que abaratan el precio y aumentan la producción de etileno. Es por esto que existe una gran ventaja en favor del proceso SD.



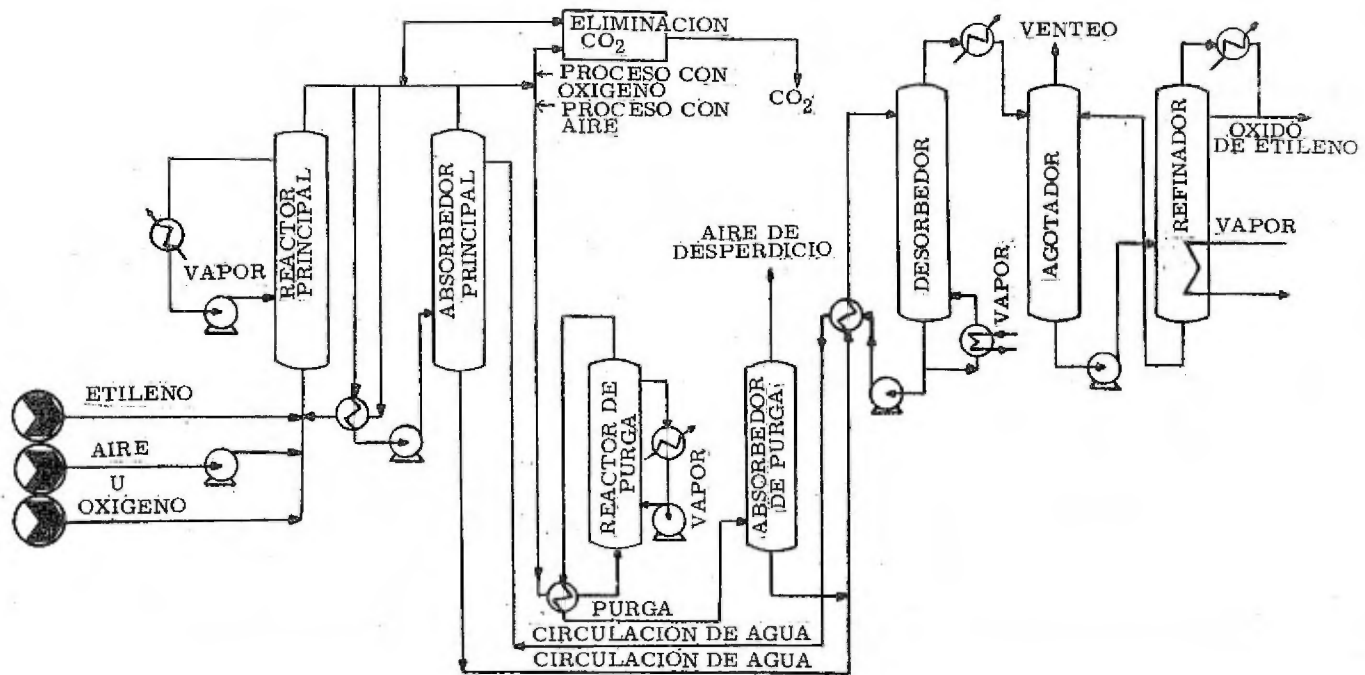


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO SDC INC. PARA LA OBTENCION DE OXIDO DE ETILENO

## CLORURO DE VINILO

GENERALIDADES. - El cloruro de vinilo ( $\text{CH}_2\text{CHCl}$ ) que también se conoce con los nombres de cloroetileno y cloroeteno, tiene las siguientes propiedades físicas y químicas: incoloro o ligeramente blanco; no es corrosivo a la temperatura atmosférica cuando está seco, pero a elevadas temperaturas acelera la corrosión del hierro y acero; su presión y temperatura críticas respectivamente son 52.7 atm y  $158.4^\circ\text{C}$ , con un peso molecular de 62.50. Es un gas ligeramente oloroso y su estado común es el gaseoso a temperatura y presión ordinarias, y líquido cuando se somete a presión. Se polimeriza fácilmente en presencia de aire, luz solar, oxígeno o calor, esto se debe a su doble ligadura, pero por lo regular es bastante estable.

Se espera un brillante futuro para el cloruro de vinilo en el campo de los termoplásticos. Con la llegada de nueva tecnología para la producción del PVC a partir del etileno como materia prima, se encontrarán nuevos usos para el PVC. Además dada la versatilidad de usos del PVC en plastificantes, estabilizadores, envasadores, etc., puede esperarse que se hagan incursiones en el mercado, tradicionalmente ocupado por otras resinas.

En Europa y EUA la competencia es muy fuerte y está basada por completo en el precio, lo cual hace que se mejore la economía de la producción del monómero.

El cloruro de polivinilo sin plastificar tiene las propiedades de un buen plástico rígido, pero es muy difícil de procesar. El procesarlo resulta mejor para un peso molecular bajo, ya sea por copolimerización con aceta-

to de vinilo, por mezclado con acrílico, ABS, o modificadores de polietileno clorinados, y por estabilización con compuestos de plomo, bario, cadmio, calcio, zinc y estaño, con aceites epoxidados o fosfitos orgánicos. Las aplicaciones típicas incluyen la fabricación de platos de filtración, de champús para alfombras, de tuberías de resistencias en refrigeración, lámparas, etc. Y las aplicaciones que están en desarrollo incluyen los frentes de gabinetes para T.V., cajas de batería, recubrimientos para charolas de refrigerador y una amplia variedad de perfiles extruídos y moldeados. Recientemente se aprobó el uso de su aplicación en películas, láminas y botellas para el envasado de alimentos, drogas y cosméticos.

#### Algunos métodos de obtención.-

1.- Proceso Toyo Soda.- En mayo de 1966, la Japan Toyo Soda Mfg. Co. LTD produjo el monómero de cloruro de vinilo. El cloruro de vinilo se sintetiza por la combinación de la oxiclорinación del etileno, cloro y aire con la clorinación convencional del etileno y el cracking térmico del dicloro etileno (EDC).

La planta tiene las siguientes características de proceso: oxiclорinación del aire, un nuevo catalizador, un reactor de lecho fijo y una pirólisis del dicloro etileno a alta presión.

Este proceso resulta financieramente atractivo, porque su costo de instalación es relativamente bajo, y porque la planta puede trabajar bien aún cuando la capacidad de operación esté abajo del máximo.

La operación inicial toma lugar en la sección uno, donde el etile

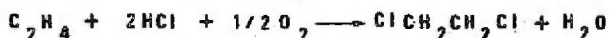
no, única corriente de hidrocarburos, se clorina para producir dicloro etileno.



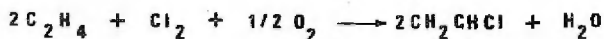
Más tarde en forma de crudo, pasa a una purificación por fraccionación. Después en la sección dos por medio de un cracking térmico da el monómero de cloruro de vinilo y HCl.



Este subproducto (HCl) se recircula al paso de oxiclорinación (sección tres) donde el O<sub>2</sub> del aire reacciona con el etileno para formar más dicloro etileno crudo



El dicloroetileno crudo de la sección tres se alimenta en la corriente de EDC de la sección uno; el flujo combinado pasa a un cracking térmico en la sección dos. La reacción total:



Con el uso de un catalizador especialmente desarrollado, la Toyo Soda efectúa la clorinación en fase líquida a una presión casi atmosférica. El etileno y el cloro se alimentan al clorinador, el cual se carga parcialmente con etileno líquido, dicloro y catalizador. El calor de reacción se elimina por medio de enfriamiento y parte del EDC se recircula.

Al refrigerar los vapores que salen, el condensador del producto disminuye la pérdida de dicloro etileno. La solución de sosa cáustica lava la corriente de gas que sale conteniendo principalmente  $N_2$  y pequeñas cantidades de etileno, hasta que su pureza es de 99% en peso.

La reacción básica en el proceso de oxiclорinación, conocida por otro lado como clorinación oxidante u oxihidroclorinación, es la oxidación del HCl. Se lleva a cabo a una presión moderada en fase vapor en un reactor tubular lleno con un catalizador especial cargado lateralmente en los tubos. La oxiclорinación es el corazón del proceso; y se distingue esta reacción por una alta selectividad del catalizador (98-99%) desarrollado por la Toyo Soda.

El calor de reacción se remueve con un refrigerante líquido, combinado con un enfriamiento indirecto de agua, para producir vapor. La conversión en este paso es alta (98%) considerando las relaciones estequiométricas de alimentación, lo cual elimina una recirculación ó el uso de reactores secundarios.

La mayoría del EDC crudo se separa por apagado y el producto líquido se lava con una solución cáustica que elimina las trazas de HCl sin reaccionar y el agua. Los vapores de EDC se recuperan en un sistema de recuperación con solvente, siendo mínimas las pérdidas. La pureza del EDC crudo que se obtiene de la unidad de oxiclорinación es mayor de 98% en peso.

El EDC crudo que proviene de las secciones uno y tres se purifica con un equipo de fraccionación convencional en el proceso de destilación (sección dos). Después a la salida de la columna de deshidratación, el EDC

crudo se purifica removiendo las fracciones ligeras y pesadas (tricloroetano, etc.) en la parte intermedia, y en los fondos de las columnas, los pesados. El EDC final de las columnas de recuperación tiene una pureza mayor del 99% en peso.

La Toyo Soda trabaja con una técnica de alta presión en el cracking térmico del EDC. Empleando una alimentación líquida, la pirólisis ocurre a alta presión. El HCl se remueve de los gases producidos en el cracking por destilación con un reflujo refrigerante (freón).

Por la cabeza de la columna el HCl se recircula a la unidad de oxiclорinación; los fondos fluyen a la columna de cloruro de vinilo donde el monómero de cloruro de vinilo purificado se saca por la parte superior de la columna y se condensa por enfriamiento con agua. Los fondos (EDC sin reaccionar) de esta columna se recirculan a la sección de purificación del EDC.

El monómero de cloruro de vinilo producido tiene la siguiente composición: pureza = 99.9% en peso; HCl = 40 ppm; acetileno = 2 ppm; fierro = 5 ppm; residuo (evap) = 40 ppm.

2.- Proceso Pechiney - Saint - Gabain. - Este proceso produce conjuntamente el monómero de cloruro de vinilo y solventes clorinados (tricloro etileno, tricloroetano 111, percloroetileno) a partir del etileno, cloro y ocasionalmente HCl.

Primeramente se alimenta al reactor (clorinación caliente), cloro, etileno y una mezcla de 1,2 dicloroetano y 1,1,2 tricloroetano que proviene de la sección de oxiclорinación.

En el reactor adiabático se producen reacciones tales como la reacción exotérmica de la clorinación del etileno y el cracking endotérmico del dicloroetano y tricloroetano a cloruro de vinilo, dicloroetilenos y HCl. Después de la separación de hidrocarburos clorinados, la mezcla de etileno-HCl pasa directamente a la sección de clorinación. Después de una rectificación, el cloruro de vinilo se obtiene con un grado de pureza útil para polimerización.

La mezcla de dicloroetilenos contiene tres isómeros: cloruro de vinilideno y cis y trans dicloroetilenos.

Si se desea, por medio de la hidroclicación de parte o todo el cloruro de vinilideno en el segundo reactor se puede producir 1,1,1, tricloroetano. En la tercera sección (clorinación fría), los dicloroetilenos sobrantes se transforman en tetracloroetanos por medio de una clorinación en fase líquida.

La mezcla de tetracloroetanos (simétricos y asimétricos) pasa a un reactor de cracking térmico (sección cuatro) donde se produce tricloroetileno y HCl.

En la sección cinco se produce el percloroetileno por perclorinación de una fracción de tetracloroetanos y algunos subproductos. También se produce HCl.

La sección seis (oxiclorinación) se alimenta con una mezcla de HCl-etileno de la clorinación caliente.

La relación de HCl/etileno se puede regular agregando etileno;

la reacción se realiza con aire usado como oxidante, en un reactor de lecho fluidizado (catalizador Cu).

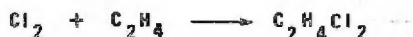
Las condiciones de operación se ajustan para producir la relación deseada de 1,1,2 tricloroetano / 1,2 dicloroetano.

3. - Proceso Goodrich Chemical Co. - Este proceso produce el monómero de cloruro de vinilo y dicloro etileno (EDC) a partir de etileno, cloro y aire.

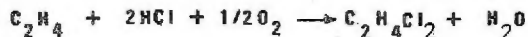
El cloruro de vinilo se produce por el cracking térmico del EDC de acuerdo a la siguiente reacción:



El EDC alimentado, proviene de dos corrientes. En la primera, el etileno y el cloro reaccionan en proporciones estequiométricas para producir EDC por adición directa:



En la segunda, el etileno reacciona con el HCl producido del cracking térmico para dar EDC por oxihidroclorinación, como sigue:



La reacción de oxihidroclorinación se lleva a cabo en un lecho fluidizado impregnado con un catalizador de cloruro de cobre.

El diseño especial del reactor y las condiciones del proceso, requieren de un reactor de acero al carbón para eliminar la corrosión. Los productos de la reacción se recuperan eficientemente por condensación en la



primera unidad de recuperación y por absorción en la segunda unidad de recuperación. El HCl sin reaccionar se descarga con el agua de la reacción como una corriente de HCl diluido (menos del 1%) la cual se neutraliza fácilmente separándose después. El calor de reacción se elimina por la generación de vapor.

En la unidad de clorinación directa, el calor de reacción se remueve con agua fría. El EDC crudo que resulta se combina con el EDC recirculado de la unidad de cracking. Esta corriente combinada se fracciona después para eliminar pequeñas cantidades de contaminantes de bajo o alto punto de ebullición.

El cracking térmico del EDC purificado se realiza en un horno a elevadas temperatura y presión. Los gases de salida calientes se apagan rápidamente y se destilan para separar primero el HCl y después el cloruro de vinilo. El EDC sin convertir se regresa para una nueva purificación con el objeto de eliminar pequeñas cantidades de contaminantes que podrían afectar al sistema.

Un nuevo proceso con interesantes posibilidades económicas ya sea para grandes o pequeñas capacidades, es el proceso Dianor.

Generalidades del proceso. - Este proceso fué desarrollado por Oronzio de Nora de Milán en combinación con la Diamond Alkali Co. de Cleveland, Ohio.

La producción del monómero de cloruro de vinilo, es una reac-

ción sencilla y barata, pero la alimentación a base de acetileno resulta costosa. Por otro lado la ruta del etileno resulta más costosa pero la alimentación es relativamente más barata.

Ya que el cambio de alimentación de acetileno a etileno, en plantas de gran capacidad ha sido el resultado de la experiencia, podría parecer ilógico establecer al etileno como la alimentación óptima para pequeñas plantas, pero gracias a los avances en la tecnología esto no resulta cierto.

La producción adecuada de una corriente de etileno diluido es la llave del proceso Dianor.

En este proceso, los subproductos no se separan pero se utilizan como combustible, además el HCl resultante del cracking del dicloro etileno es un producto de desperdicio; esto y otros factores más hacen aparecer este proceso como ineconómico en países industrializados pero se justifica por condiciones locales. Si el HCl resulta un subproducto de bajo costo para la manufactura de NaOH, las pérdidas son muy bajas.

Los costos de producción del etileno varían ampliamente con las circunstancias locales.

Las plantas de gran capacidad se construyen únicamente en áreas donde la eficiencia térmica, la recuperación de HCl y la separación de subproductos son importantes.

Descripción del proceso. - La producción de etileno involucra

una sección de cracking térmico seguida por una separación primaria para eliminar productos pesados. El gas del cracking se comprime a aproximadamente 19 atm. y los gases ácidos se eliminan con un lavado con sosa cáustica. Después de secado y enfriado, todo el producto más pesado que el etano se remueve de los fondos de un etanizador, mientras que el etileno diluído que sale por la cabeza de la torre fluye a través de un convertidor de acetileno para facilitar la clorinación. Los productos más pesados que se producen durante el cracking se separan en una mezcla de  $nC_3/nC_4$  y en un producto combustible líquido. Las separaciones posteriores del  $C_3$  y materiales más pesados pueden hacerse si se justifica económicamente.

La producción de dicloro etileno y cloruro de vinilo emplean una modificación tecnológica desarrollada por la Diamond Alkali. La corriente de etileno diluído que contiene cerca del 45% en volumen de etileno, se mezcla con  $Cl_2$  reaccionando a presión en un recipiente lleno de líquido. La mayoría del dicloro etileno producido se obtiene como líquido y el resto se condensa a la salida del reactor como gas, el cual se lava después para eliminar el HCl y usarlo como combustible.

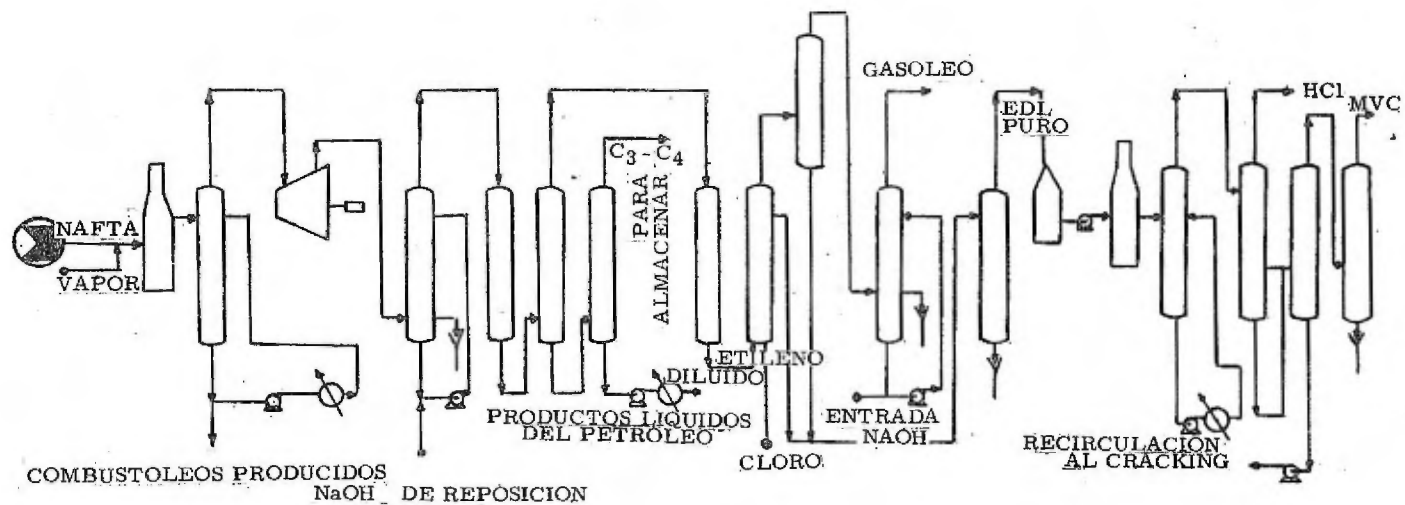
El EDC crudo se purifica por destilación y pasa a un cracking térmico con un 55 a 60% de conversión y 95% de selectividad. La salida del horno contiene MVC, HCl y EDC sin convertir que se alimenta a un sistema de destilación de tres columnas para recuperar el MVC puro.

El HCl contenido en el EDC sin reaccionar se recircula al horno donde se efectúa el cracking.

Ventajas del proceso. - El diagrama de flujo es muy sencillo cuando se compara con el de una planta de etileno convencional, y el mayor ahorro es la reducción en un 30% en la compresión del cracking del gas y un 70% en la refrigeración. Al mismo tiempo existe una considerable reducción en la cantidad de equipo de baja temperatura.

La tecnología del proceso tiene además otras aplicaciones. Por ejemplo el etil benceno, el etanol y otros compuestos químicos no requieren de una alimentación con etileno de alta pureza. El dicloroetileno que se produce como intermediario en la manufactura del MVC, es también un intermediario en la fabricación de otros productos tales como insecticidas y linimentos.

No es necesario construir una planta de etileno que se utiliza como alimentación ya que se ha probado que el etileno de baja pureza resulta más económico.



CRACKING COMPRESION DEBTANIZADOR CLORINACION LAVADO CRACKING PURIFICACION  
 LAVADO DEBTANIZADOR DEBUTANIZADOR CONVERTIDOR C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> REFINACION EDC APAGADO

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DIANOR PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE VINILO

## ACETATO DE VINILO

GENERALIDADES. - El acetato de vinilo es un monómero casi incoloro, maleable, líquido flamable con olor característico. Su vapor es irritante a los ojos. Es soluble en éter y poco soluble en agua. Sus propiedades específicas son:

Peso Molecular = 86.09

Gravedad Específica = 0.934 a 20°C

Punto de ebullición = 72.9°C

Punto de fusión = -100.2°C

Es un importante producto petroquímico usado para emulsiones de pinturas de acetato de polivinilo, en adhesivos, como comonómeros en fibras acrílicas, en fibras de alcohol polivinílico que se obtienen por una saponificación de los polímeros de acetato de vinilo y como comonómero en ciertos tipos de cloruro de polivinilo. También para recubrir papeles y textiles.

La producción del acetato de vinilo ha aumentado en los últimos años debido al incremento de sus aplicaciones.

Este crecimiento en los territorios más importantes ha sido hasta 1967 como sigue:

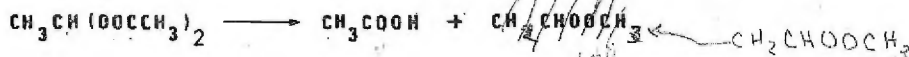
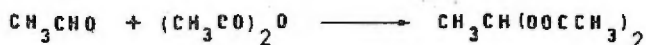
Japón	28% por año
E. E. U. A.	22% por año
Oeste de Europa	11% por año
y hasta 1970, en total, un	10% anual.

Algunos métodos de obtención. - Actualmente los procesos en fase líquida para la obtención del monómero de acetato de vinilo no son muy comunes. Originalmente el acetato de vinilo se obtenía como subproducto (25%) en la producción del diacetato de etilideno por la reacción catalítica del ac. acético y acetileno. El diacetato de etilideno era usado como solvente y para producir anhídrido acético.

Otro proceso en fase líquida está basado en la reacción del ácido acético y acetileno en presencia de mercurio como catalizador obteniéndose de un 75-80% del acetato. El problema de este proceso era la pureza.

En la actualidad muchas plantas operan con el proceso de acetileno, pero se ha encontrado que el proceso a base de etileno resulta más barato y sencillo.

a) Proceso del acetaldehído. En este proceso el acetaldehído y el anhídrido acético reaccionan a una temperatura elevada en presencia de un catalizador de acuerdo a la siguiente reacción:



Los productos de la reacción se eliminan rápidamente del reactor como vapor por la parte superior y por la parte inferior sale una corriente líquida que se encarga de eliminar los sólidos.

La alimentación es el diacetato de etilideno que entra al reactor donde se piroliza obteniéndose el acetato de vinilo y ácido acético que se sacan por la parte superior. Y los residuos que no reaccionaron se regresan al reactor.

En los fondos de la torre, el acetaldehído y otros productos de bajo punto de ebullición se separan y se recirculan al reactor del acetato de vinilo. El residuo será la alimentación para la torre.

El acetato de vinilo y otros ligeros se eliminan por la cabeza de la torre, mientras que el ácido acético se obtiene por una corriente lateral. El residuo de la torre de ácido se recircula al reactor y a la torre de fondos ligeros.

El acetato de vinilo de los fondos de la torre, se separa por una corriente lateral con un 99.9% de pureza. La corriente superior lleva solo acetato de vinilo con algo de ligeros que se recirculan a la torre de fondos ligeros.

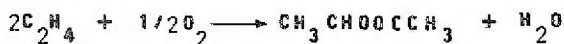
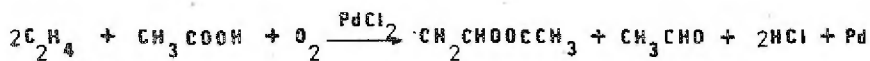
b) Proceso del acetileno.- En este proceso el acetileno purificado se mezcla, con el ácido acético en fase vapor y se alimenta a un reactor multitubular de lecho fijo. El catalizador usado es acetato de zinc depositado en carbón activado (10% de zinc). La temperatura del reactor se debe mantener entre 350° y 400°F, con el exceso de calor de la reacción exotérmica del combustóleo circulante por los tubos del reactor. El condensado a la salida del reactor se alimenta a la columna de ligeros en donde el acetileno y otros productos ligeros se separan por la parte superior de la columna. El aceti-



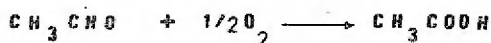
leno se vuelve a purificar antes de recircularlo. Los productos pesados se separan del ácido acético que se recircula a una torre de recuperación final. La conversión del acetileno es aproximadamente de un 65% por paso.

c) Proceso ICI.- Este proceso patentado por la Imperial Chemical Industries está basado en el etileno en fase líquida como alimentación. Este proceso tenía el inconveniente de la corrosión provocada por el HCl gaseoso desprendido del sistema catalítico, en el reactor, por lo que hubo que utilizarse titanio para recubrirlo.

En este proceso se alimentan etileno y oxígeno a un reactor de paso simple que contiene un sistema catalítico a base de una solución de cloruros de cobre y paladio y sus correspondientes acetatos. La cantidad de paladio contenida en el catalizador es entre 30 y 50 mg. de paladio por litro. Por tanto un incremento en la concentración de paladio incrementará la eficiencia del catalizador para formar la dimerización del etileno a butenos. El acetato de vinilo es coproducido con el acetaldehído de acuerdo a la siguiente reacción:



El acetaldehído se oxida en un paso siguiente para producir el ácido acético para el proceso



La reacción se lleva a cabo en una columna a una presión de 450 a 600 psi y una temperatura de 230° a 236°C. En el reactor se introducen el oxígeno, el ácido acético y el etileno recirculante. La mezcla del etileno y el oxígeno que no reaccionaron a la salida del reactor contiene acetato de vinilo, acetaldehído, agua y ácido acético sin reaccionar como productos de la reacción. La mezcla gaseosa de etileno-oxígeno se regresa al reactor después de lavarla con carbonato para eliminar el CO<sub>2</sub> en la corriente. Con una pequeña corriente eliminan los inertes.

La salida superior de la primera columna se separa en la segunda columna en acetaldehído y ligeros, quedando en los fondos, el acetato de vinilo, agua y subproductos de alto punto de ebullición. El acetaldehído puro se recupera en un proceso de 2 pasos, absorción y destilación, y después se oxida a ácido acético que se usa en la alimentación.

El acetato de vinilo se separa del agua por destilación azeotrópica y decantación. El acetato de vinilo se separa de las impurezas de alto punto de ebullición en la última columna. El acetato que se obtiene tiene la misma pureza que el del proceso del acetaldehído.

La conversión del etileno por paso que es sólo del 2.3%, está limitada por la concentración de oxígeno.

Es importante hacer notar que la relación de producción de acetato de vinilo a acetaldehído se controla por el contenido de agua en el catalizador, la cual se regula por el agua que hay en el ácido acético recirculante.

Se ha encontrado que una relación de 0.71 resulta ser la más económica.

Existe también un proceso a base de acetileno pero que se lleva a cabo en fase vapor. Este proceso por ser usado en mayor escala debido a su economía, es el que se tratará con mas detalle a continuación.

Generalidades del Proceso. - Este proceso se usa en algunas plantas en gran escala. Hace algunos años La Farbenfabriken Bayer, quiso producir petroquímicos a partir de monoolefinas, estableciéndose con esto un proceso para la producción de acetato de vinilo en 1961.

En gran número de pruebas de laboratorio, trabajos en gran escala y experimentos en plantas piloto, el proceso se desarrolló y probó en varias direcciones, tal que hoy en día se tiene un proceso técnico seguro en gran escala.

Descripción del Proceso. - En este proceso como en el de fase líquida, la alimentación es a base de etileno, oxígeno, y ácido acético a un reactor de lecho fijo. De aquí resultan como productos acetato de vinilo, agua y dióxido de carbono que se separan de la mezcla de reacción, y las materias primas etileno y ácido acético que se usan en exceso se recirculan.

El ácido acético se evapora en el evaporador. Para evitar la corrosión la temperatura debe conservarse baja. Por tanto la entrada de gas recirculante y de etileno se pasa por el evaporador ocurriendo la saturación de este gas con ácido acético a cerca de 120°C.

La mezcla resultante gaseosa se sobrecalienta en el sobrecalentador a la temperatura de reacción. El oxígeno se mezcla con esta corriente antes de entrar al reactor. Debe tenerse cuidado en este paso de con

trolar la cantidad de oxígeno porque puede ser explosivo.

El reactor es un reactor tubular y el catalizador sólido se coloca en varios miles de tubos. Se pueden producir 50 000 ton/año con un reactor simple.

La reacción es fuertemente exotérmica, el calor de reacción se utiliza para generar vapor, el cual se usa para la destilación. Con lo cual se logra un ahorro en el consumo de vapor.

Se ha encontrado que un incremento en la presión de 5 a 10 kg/cm<sup>2</sup> y en la temperatura de 175° a 200°C resulta particularmente económico para el proceso.

La cantidad de oxígeno que reacciona en cada ciclo es del 60 al 70% y la contenida en el gas recirculante es del 2 al 3%.

Después la mezcla de reacción se enfría y condensa al salir del reactor. La separación de las fases líquida y gaseosa se efectúa en el separador (1). El gas se recircula al reactor. Se usa un ventilador para superar las pérdidas de presión en el sistema. Los productos enfriados a la salida del reactor a una temp. de 40°C contienen una tercera parte del acetato de vinilo formado. Para separar este acetato del gas, se manda a un tanque desorbedor contracorriente (desorbedor 1) y se alimenta junto con el condensado del reactor a la unidad de destilación.

Una pequeña corriente purgada del gas recirculante elimina al material inerte que entra con los productos gaseosos.

El  $\text{CO}_2$  que se forma, se desorbe en un segundo tanque (desorbedor 2) fuera de la recirculación gaseosa.

Los productos líquidos se pasan del separador (1) al separador (2). El gas disuelto en el líquido por presión se libera, se recomprime en un compresor y se combina con el gas recirculante. Los productos líquidos se separan por destilación, el agua al igual que pequeñas cantidades de acetaldehído y polímeros se obtienen junto con el acetato de vinilo. Después de reemplazar el ácido acético que reacciona, el exceso de ácido se regresa al proceso.

La destilación al igual que el lavado de los productos se puede efectuar de varias maneras que son independientes del proceso.

Para describir el catalizador se dirá que consiste de tres componentes, portador, metal noble y modelador. El portador y por tanto el catalizador es esférico y tiene un diámetro de 4 a 5 mm. Este portador tiene un tiempo particular de consumo dado que bajo ciertas condiciones de reacción, resiste por completo al ácido acético. El metal noble se aplica al portador en una distribución muy fina. Del otro lado del metal noble activo, el catalizador, también contiene al modelador. En este caso también se probaron durante muchos años las más diferentes combinaciones y se encontró que el modelador emigraba muy lentamente del catalizador. Si no había modelador en el catalizador o había muy poco la combustión de  $\text{CO}_2$  se incrementaba mucho. Por eso es necesario reemplazar continuamente pequeñas cantidades del modelador principalmente en la capa superior del cataliza

dor. Este reemplazamiento se efectúa por una simple inyección antes de introducirse al reactor.

La planta operó por mucho tiempo bajo condiciones constantes únicamente la temperatura tuvo un ligero incremento de alrededor de  $10^{\circ}\text{C}$ , ya que el aumento en la presión diferencial resultó de los volúmenes de gas más grandes. El contenido de oxígeno a la entrada del reactor fue de 7 a 8% en volumen y en el gas circulante seco de 2 o 3%. Se producen pequeñas variaciones en la producción debido a ligeros cambios, tales como la conversión de oxígeno y cantidad de gas recirculante. La conversión restringida por un límite de explosión es la siguiente para los compuestos a continuación:

Oxígeno	60-70%
Acido Acético	20% aprox.
Etileno	10% aprox.

Estos resultados fueron tomados de las pruebas realizadas en la planta piloto de la Farbwerke Hoechst.

En este proceso no se ha desarrollado por completo el estudio sobre el catalizador. Los cálculos realizados mostraron que no existe ninguna alteración por la disipación del calor en la reacción pero si se rebasa un límite probablemente afectaría al sistema.

Los selectivos usados dependen únicamente de la formación de  $\text{CO}_2$ , por lo que los selectivos de la reacción actual están ya establecidas.

Lo esencial para la mayor producción de etileno, al igual que

la formación de  $\text{CO}_2$ , es la cantidad de sustancias inertes que se introducen junto con el oxígeno y el etileno y que se eliminan del sistema purgándose con lo que resulta una pérdida de etileno. La cantidad de ac. acético obtenida está entre 95 y 100%.

Ventajas del Proceso. - Las ventajas que este proceso tiene con respecto a los otros son las siguientes:

Comparándolo con el proceso de acetileno; el costo de los productos resulta igual que el del ácido acético, el etileno y el oxígeno juntos que son más baratos que el acetileno, porque la cantidad de etileno no es cuantitativa.

Los gastos de equipo son mayores, porque el límite de explosión afecta la conversión y la cantidad estequiométrica de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  que se forma por la combustión del etileno. El costo de instalación es más alto debido al modo de operación que hace más compleja la planta.

Este proceso en fase gaseosa tiene cierta ventaja sobre los otros procesos basados en el etileno en cuanto a la corrosión. Además no se requieren materiales especiales. El acero inoxidable V4 AE (No.4571) es aceptable para todo el proceso. Los desorbedores y las unidades de destilación utilizan tuberías de plástico o acero normal.

En cuanto a la calidad se ha comprobado que resulta igual en ciertas características que el obtenido por acetileno, porque en cuanto a su capacidad de polimeración resulta ser la misma. La competencia de costos de producción del acetato de vinilo por varios procesos está muy cerrada y

básicamente depende de las condiciones locales.



### RECIRCULACION DE ETILENO

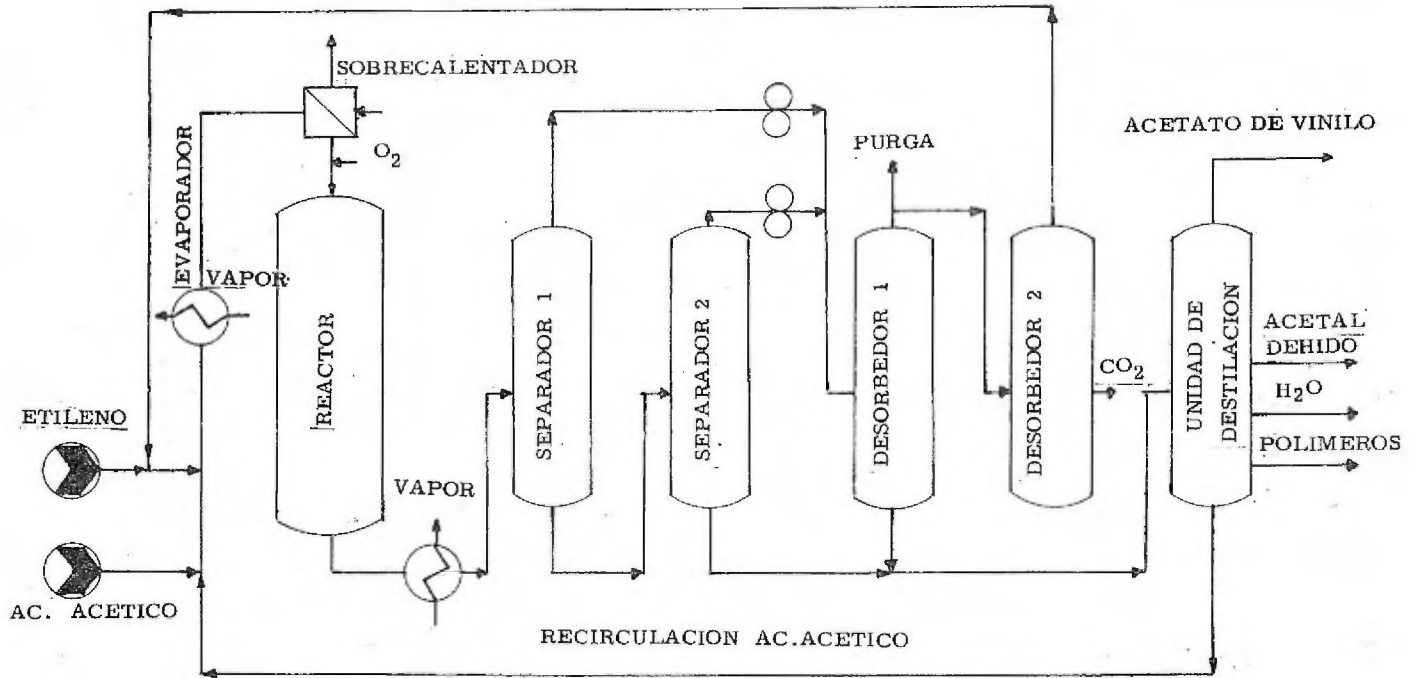


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO BAYER PARA LA OBTENCION DE ACETATO DE VINILO

## ACETILENO

GENERALIDADES. - El acetileno ha tenido un crecimiento rápido como materia prima en la industria petroquímica. Esto se ha debido a:

- 1) el desarrollo de nuevos procesos para la producción del acetileno a bajo costo a partir de los hidrocarburos del petróleo,
- 2) una tendencia a construir plantas de gran tamaño capaces de producir acetileno a bajo costo y
- 3) una expansión acelerada de los productos químicos derivados del acetileno.

En años anteriores el uso principal del acetileno estaba en soldaduras, hoy en día este uso constituye menos del 10% del total y continuará disminuyendo conforme se vaya incrementando el uso en síntesis químicas donde se consume acetileno.

Los principales consumidores de acetileno son: el neopreno, cloruro de vinilo, tri y percloroetileno, acetato de vinilo y el acrilonitrilo. Otros derivados de importancia incluyen acrilatos, 1,4 butanodiol, metil estireno, esteres de vinilo y polivinil piroolidinas. También de interés histórico es el uso de acetileno para la producción de acetaldehído.

El crecimiento para el uso de acetileno en la producción del cloruro de vinilo y del acrilonitrilo, se ve influenciado por la alternativa de los procesos. La economía relativa de las dos rutas para la producción del cloruro de vinilo depende de los factores locales y del precio del subproducto (HCl) que se obtiene por la ruta del dicloroetano.

En cuanto a la síntesis del acrilonitrilo, utiliza el 50% más o menos del acetileno como materia prima. El acrilonitrilo sirve como monómero en la producción de fibras sintéticas y varios tipos de plásticos.

En el caso del neopreno, es éste el consumidor más grande del acetileno. Continúa también la expansión del vinil acetato que se produce por la reacción del acetileno con el ácido acético. Igualmente sucede con el acetato de polivinilo que se usa en pinturas de latex, alcohol polivinílico derivado del alcohol vinílico, formal polivinilo y butiral polivinilo.

En 1953 Rohm and Haas, inició la producción comercial de acrilatos a partir del acetileno, CO y metanol, que compitió con la síntesis convencional del acrilato a partir del óxido de etileno y HCN.

En 1956, se comenzó a producir nuevos derivados del acetileno entre los que se encuentran la polivinil pirolidona (utilizada en síntesis farmacéuticas), alcohol propargilo (intermediario para la vitamina A, poliuretanos), butanodiol, butinodiol, y butirolactona (solvente de acetileno, intermediario para la pirolidona) y vinil éteres usados en la manufactura de elástomeros, adhesivos y acabados textiles.

Otros usos corresponden a la producción de glicoles acetilénicos terciarios, estearato de vinilo y acetilidos de metales alcalinos.

El acetileno ha tenido uno de los dos o tres crecimientos más importantes de compuestos químicos.

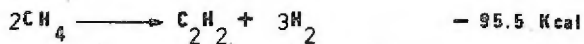
El tamaño de la planta es la llave para la economía de la producción de acetileno a partir de corrientes de petróleo. Para instalaciones

pequeñas, la ruta del carburo de calcio resulta ser la más económica, porque depende de las condiciones locales; aunque existen otras rutas como la de la combustión parcial del metano y la pirólisis de hidrocarburos con la obtención del etileno como producto principal.

Algunos métodos de obtención. - Para producir acetileno de hidrocarburos, la reacción altamente exotérmica deberá llevarse a cabo rápidamente. Excluyendo la futura posibilidad de una fuente de calentamiento nuclear, existen tres métodos para suministrar el calor necesario al gas de proceso: 1) el uso de un arco o chispa eléctrica, 2) medios regenerativos en los cuales el gas del proceso se pone en contacto con superficies precalentadas y 3) la combustión parcial donde el gas hidrocarburo sirve por una parte como gas de alimentación y por otra como combustible.

La síntesis del acetileno es posible a partir de una gran variedad de hidrocarburos, pero de acuerdo a consideraciones económicas, el metano es la materia prima universalmente usada en el proceso de combustión parcial.

1.- Proceso BASF (combustión parcial). - La formación de acetileno a partir de metano, se realiza de acuerdo a la siguiente reacción:



a 1 500°C. La formación de acetileno abajo de 700°C es insignificante y cuando la temperatura se eleva, el equilibrio de la reacción cambia rápidamente a

la derecha. La máxima formación del acetileno se alcanza a 1 400- 1 450°C, aunque puede obtenerse una cantidad extra de acetileno con un incremento posterior en la temperatura. Los límites de la conversión teórica del metano a acetileno son alrededor de 25%.

En el proceso de combustión parcial, el oxígeno gaseoso se alimenta junto con el metano. Esto sirve para quemar una parte del metano y elevar a la temperatura requerida el gas del proceso obteniendo el calor deseado por la reacción de pirólisis endotérmica. En el rango de las temperaturas de operación, la combustión da principalmente CO con una proporción menor de CO<sub>2</sub> y agua.

Se han desarrollado varios procesos comerciales de combustión parcial del metano, siendo sus diferencias principales, el diseño del quemador y el sistema de recuperación. El proceso comercial predominante es el desarrollado por la BASF, Alemania.

La alimentación de gas natural deberá estar libre de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> con lo que resultaría un peligro de preignición. Deberá controlarse la relación de metano-oxígeno que será de 0.65 y en ocasiones menor. La pureza del oxígeno es 95%. Los dos gases de alimentación se separan por precalentamiento a 600°C. Las corrientes se juntan en una zona de mezclado diseñada especialmente en el quemador a donde toma lugar la reacción. Después de pasar por la zona apropiada para la reacción en el quemador, el gas de proceso se apaga por inyección de agua en la sección baja del quemador. Los gases que salen del fondo del quemador a 80°C aproximadamente, tienen la si

guiente composición, en base seca:

acetileno = 8 a 9%,  $\text{CO}_2$  = 3 a 4%, metano = 6 a 7%,  $\text{CO}$  = 24 a 26% e  $\text{H}_2$  = 56%.

El resto contiene principalmente hidrocarburos más pesados (incluyendo 0.1 a 0.2% de diacetileno) más algo de nitrógeno y argón.

El gas del quemador se enfría después en una torre de lavado con agua y pasa a la sección de purificación.

Durante la reacción en el quemador se forma hollín del gas que se alimenta, del cual una tercera parte se elimina con agua y el restante se elimina por medio de un filtro especial. El gas ya limpio se comprime a 105 psig aproximadamente. Luego de un enfriamiento, se pasa a una columna de absorción en la cual más del 99% del acetileno contenido se separa con un solvente orgánico soluble en agua. El gas que sale del absorbedor es rico en  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  y es materia prima para varias síntesis orgánicas.

El licor enriquecido se saca de una columna de separación que opera a la presión atmosférica. Parte del acetileno se alimenta al fondo del separador para quitar gases de baja solubilidad (especialmente  $\text{CO}_2$ ). Estos componentes se sacan por la cabeza y se recirculan a la columna de absorción. El acetileno que se produce se obtiene del separador como una corriente lateral cerca del fondo. Su pureza es arriba de 99.8%.

El licor pobre, que sale del fondo del separador, contiene algo de acetileno y diacetileno, el cual es más soluble en el medio que el acetileno mismo.

La separación de contaminantes, tales como el diacetileno, del solvente y del acetileno, se lleva a cabo en una columna de rectificación final. Esta torre opera a 3 psia, con una temperatura en los fondos cercana a 100°C. En estas condiciones, el solvente orgánico, no puede hervir, pero el agua que contiene sirve como agente separador de los contaminantes que se eliminan en una corriente lateral de la sección más baja de la columna.

El acetileno en solución entra al rectificador para removerse y salir por la cabeza de la torre, recirculándose al fondo de la columna de separación. La recuperación de acetileno, es casi total.

La corriente lateral del rectificador, que contiene diacetileno y otros homólogos del acetileno, se lava con agua para recuperar el solvente vaporizado que contiene. La solución acuosa que se obtiene se junta con la corriente principal de solvente para pasar a la columna de absorción.

2.- Proceso del arco AC en dos pasos. - Aunque este proceso requiere mayor calor por consumir más energía, tiene la ventaja de usar menos hidrocarburo.

El consumo de energía que se utiliza para el cracking es únicamente del 40 al 50% de la energía suministrada al arco.

Existen dos problemas básicos que deben tomarse en cuenta en los costos del acetileno en el proceso del arco, que son: 1) reducción en los costos de instalación y 2) reducción en las pérdidas de energía. Esto se ha resuelto gracias a la introducción de un segundo paso en el proceso.

Se ha encontrado que la energía óptima suministrada por el ar-

co es 0.0707 kw hr/ft<sup>3</sup> de gas natural. Las corrientes más bajas y los voltajes más altos dan una producción mayor de acetileno. Los electrodos de cobre también incrementan la producción de acetileno, siendo superiores a los de hierro donde los depósitos de grafito causan bajas. Pero como la vida de los electrodos de cobre es más corta que la de los de hierro, entonces se ha utilizado un electrodo con un anillo de ignición de hierro y forrados de cobre.

Ya que sólo del 40 al 50% de la energía se utiliza para reacciones químicas, del 50 al 60% de la energía suministrada se utiliza en el calentamiento del gas natural a la temperatura de reacción (2 700°F). Para incrementar la cantidad de acetileno, el gas producido debe apagarse con agua en fracciones de segundo, de 2 700°F a menos de 400°F, para evitar reacciones laterales indeseables. Se deben utilizar grandes cantidades de agua fría para que el apagado sea rápido.

Para evitar la formación de carbón y/o breas, ya que se necesita un apagado rápido no pudiendo utilizarse un cambiador de calor para recuperar la energía del cracking térmico, debe considerarse lo siguiente:

- 1) un enfriamiento rápido del gas producido,
- 2) el carbón y/o brea producidos no deben causar problemas,
- 3) una parte de la energía desperdiciada debe ser utilizada económicamente y
- 4) ninguna solución debe causar problemas.

La estabilidad del calor de los hidrocarburos (parafinas) decrece cuando aumenta el peso molecular. Es por esto que el cracking de las



parafinas más pesadas sucede a temperatura más baja que la del metano.

El apagado con nafta reduce el gas producido a 1 100 - 1 700<sup>o</sup>F de 2 700<sup>o</sup>  
y un espreado con agua posterior reduce la temperatura a menos de 400<sup>o</sup>F.

El proceso de enfriamiento se completa en menos de fracciones de segundo.

El aparato del segundo paso del arco requiere que el espreado de agua se reemplace con uno de hidrocarburos. La única instalación adicional es una bomba y un tanque de almacén de hidrocarburos.

El proceso del arco AC en dos pasos dá un incremento en la producción de acetileno y etileno sin energía adicional, y reduce la energía por Kg. de acetileno en un 18 a 20% y la de acetileno/etileno en un 35-38%. Cuando se usa nafta para el apagado, el 5% de la energía total o el 10% de la energía de desperdicio, puede usarse en una reacción química posterior.

Para una mayor economía debe precalentarse el hidrocarburo de alimentación antes de entrar al arco eléctrico.

3. - Proceso Kunagi. - Existen cerca de una docena de métodos para convertir hidrocarburos a acetileno, pero los mejores son los más económicos.

Un método probado en una planta piloto en Japón, se basa en la carga de una mezcla de hidrocarburo-hidrógeno un horno. Aquí los hidrocarburos se someten a un cracking pirolítico con trozos de alúmina a una presión ligeramente mayor a la atmosférica.

Se usa el hidrógeno como diluyente, es decir, para evitar la formación de breas y productos con carbón durante el cracking. En caso de que

se utilice vapor, éste reacciona con los hidrocarburos a altas temperaturas para formar CO y CO<sub>2</sub>.

Las primeras investigaciones sobre el proceso se realizaron en la Universidad de Tokio. Se desarrolló a escala de planta piloto usando alimentación de metano, gas de coque y otros hidrocarburos ligeros en el Industrial Research Institute. El proyecto fué descrito por T. Kunagi en la Universidad de Tokio.

Una ventaja que acentúa Kunagi es el hecho de que el gas tiene bajas concentraciones de CO y CO<sub>2</sub>, lo que podría aprovecharse si el gas restante se utilizara como fuente de hidrógeno.

Usando un catalizador en el cracking del metano, un volumen de metano se somete al cracking con 3.9 volúmenes de H<sub>2</sub> a la temperatura del reactor (cerca de 2 500°F). El contenido de acetileno en el gas del cracking era de 6.5% en vol., representando esto una conversión del 85% del metano y una producción de acetileno del 87.5% basada en el cracking del metano.

Con el uso de algo de vapor, se encontró una producción ligeramente mayor. Cuando la corriente del diluyente se componía de dos moles de H<sub>2</sub> y una mol de vapor, el contenido de acetileno del gas del cracking se incrementaba a un 6.7% en vol.

Se encontró satisfactorio el efecto de apagado en los trozos de alúmina usados en el horno regenerativo. No se observaron depósitos de carbón en el rango de temperaturas cercano a 875°F.

Como la concentración del acetileno en el gas de cracking es relativamente baja, la separación de los productos se lleva a cabo en un proceso de absorción continuo. Resultó satisfactorio el uso de carbón activado en lechos de pasos múltiples fluidizados.

Gracias a la colaboración de la Societé Belgel' Azote (SBA) y la M.W. Kellog Company, ha sido posible que las industrias del petróleo y petroquímicas hayan desarrollado un método para la manufactura de acetileno de alta pureza a partir de gas natural, nafta u otras corrientes de alimentación líquida.

Si se desea, puede obtenerse también etileno como coproducto cuando se produce el acetileno a partir de nafta o de otras alimentaciones líquidas como materia prima. El proceso SBA-Kellog ha sido diseñado cuidadosamente para dar una mayor producción y para controlar la pureza del producto. Los problemas de polimerización y mantenimiento se han reducido al mínimo.

Generalidades del proceso. - La primera aplicación comercial del proceso SBA/Kellog fué en una planta construída por la SBA en St. Avold, Francia, la cual usa metano recuperado de un horno de gas de coque. Una segunda planta, que usa nafta como alimentación, opera en Japón por la Sumitomo Chemical Co.

Las operaciones básicas que involucra el proceso, son: 1) un método para producir una pirólisis del gas diluído y 2) un tratamiento del

gas de la sección de pirólisis para recuperar acetileno.

El diagrama de flujo ilustra una operación típica cuando se usa gas natural como alimentación. En una planta que se use nafta u otro hidrocarburo líquido como alimentación la diferencia más notable en el proceso podría estar en el diseño del quemador y en la utilidad del producto.

La cantidad de acetileno a la salida del quemador cargado con gas natural, varía de 30 a 32% en peso basado en el carbón que contiene la alimentación. La cantidad de nafta varía de 34.2 a 38.2% en un rango de peso etileno/acetileno de 0.2 a 2.0 con una relación controlada por la velocidad de alimentación y la cantidad de calor producido en la zona de combustión. El acetileno y etileno que se producen de nafta, varía de 40 a 54% en peso y pueden obtenerse mayores cantidades si los hidrocarburos recuperados de los pasos de purificación se recirculan al quemador.

Descripción del proceso. - Cuando se usa gas natural, el gas y oxígeno de 98% de pureza, se precalientan separadamente y se cargan al quemador, produciéndose un gas en la sección de pirólisis con un 8% de acetileno.

El uso de altas temperaturas de precalentamiento aminora la cantidad de combustión requerida para proveer el calor necesario a la reacción de pirólisis. Con esto el consumo de oxígeno es más bajo y la concen-

tración de acetileno en el gas de pirólisis es más alta.

El oxígeno quema parte de las reservas de alimentación, dando con esto el calor necesario para el cracking del resto de la alimentación, produciendo acetileno e hidrógeno.

El control de tiempo de reacción se logra con un mecanismo de apagado ajustado con la zona de reacción. Esto permite que la reacción se pare en el momento deseado y previene la destrucción del acetileno durante el cracking.

La mayoría del carbón formado se elimina continuamente del quemador con una cascada de agua cubriendo completamente la paredes interiores de la cámara de combustión. Esto elimina la necesidad de proyectos para eliminar el carbón, al mismo tiempo que provee una protección térmica a las paredes del reactor. La limpieza final del carbón del gas de pirólisis se efectúa en una torre de lavado de múltiples pasos donde el gas se lava primero con agua y después con aceite.

Después de una compresión, el gas de pirólisis, se lava para eliminar prácticamente todo el  $\text{CO}_2$  (cerca de 99.5%) en dos absorbedores de amoniaco-agua. Las trazas restantes de  $\text{CO}_2$  se remueven en un desorbedor cáustico. El amoniaco previene congelamientos en el paso de lavado y secado, que se lleva a cabo antes de la prepurificación.

En la operación de prepurificación, la corriente helada de  $\text{CO}_2$  del proceso, se pone en contacto con corrientes de nafta en una columna de absorción de dos niveles, con lo que se eliminan todos los compuestos más

pesados que el acetileno. En el primer nivel se eliminan compuestos de  $nC_5$  y  $nC_6$ . El vapor que sale por arriba de esta sección, se manda a una sección secundaria de absorción donde se eliminan el metil acetileno y componentes más pesados restantes.

Cada sección de absorción tiene su propio agotador. Además se usa un preagotador para tratar el nafta rico del paso secundario de absorción antes de una separación final. En este paso se recupera el acetileno absorbido, el cual se recircula por succión a un lado del compresor.

La operación de recuperación está basada en la absorción selectiva del acetileno en amoniaco anhidro. El acetileno se separa del amoniaco, se lava con agua y se separa. La pureza del producto es aproximadamente 99.8%.

El cambio de amoniaco como medio de absorción se debe principalmente a su selectividad extremadamente alta y a su relativa solubilidad en acetileno. Otras razones son: 1) que permite una flexibilidad de operación bastante alta y 2) una rápida y económica recuperación. Otra razón para el uso del amoniaco es su bajo consumo. La baja temperatura que se requiere en el absorbedor de acetileno se produce por la evaporación parcial de un solvente de amoniaco recirculante. El uso de una unidad para la refrigeración en el sistema de prepurificación, se puede eliminar usando corrientes de proceso de la sección de recuperación.

El residuo de gas rico en  $H_2$ , del absorbedor, se lava para recuperar el amoniaco, y una parte se usa normalmente en la sección de

prepurificación como gas de separación. Este gas se puede quemar como combustible o usarse como alimentación para la producción de químicos tales como amoníaco y metanol.

La relación de  $H_2/CO$  en el gas de residuo es aproximadamente 2.2 a 1. Como el proceso se puede adaptar a un amplio rango de presiones, las unidades petroquímicas pueden diseñarse con el mínimo de requerimientos para compresión.

En plantas diseñadas para usar alimentaciones líquidas tales como propano, butano y nafta, se utiliza un quemador que difiere en poco del diseñado comunmente. La cámara de combustión se compone de un anillo refractario de enfriamiento de agua, único elemento no metálico en el quemador.

Se mezclan las corrientes de oxígeno y gas combustible con vapor sobrecalentado y se inyecta por la cabeza de la cámara de combustión. Los hidrocarburos líquidos se mezclan con vapor precalentado y se inyectan a alta velocidad en el quemador en un punto abajo de la zona de combustión.

Ventajas del proceso. - El proceso SBA-Kellog permite al productor seleccionar o cambiar la alimentación según los requerimientos de la planta y transportar el acetileno bajo presiones sin riesgo en el manejo del acetileno.

La reducción de costos resulta de varios factores. Entre éstos están las producciones más altas, los requerimientos de compresión menores y el uso de corrientes intermedias para abastecer la refrigeración necesaria. Esto al igual que otras mejoras descritas anteriormente en el proceso, reducen sustancialmente los costos directos de operación al igual que disminuyen la cantidad de instalaciones que se requieren.



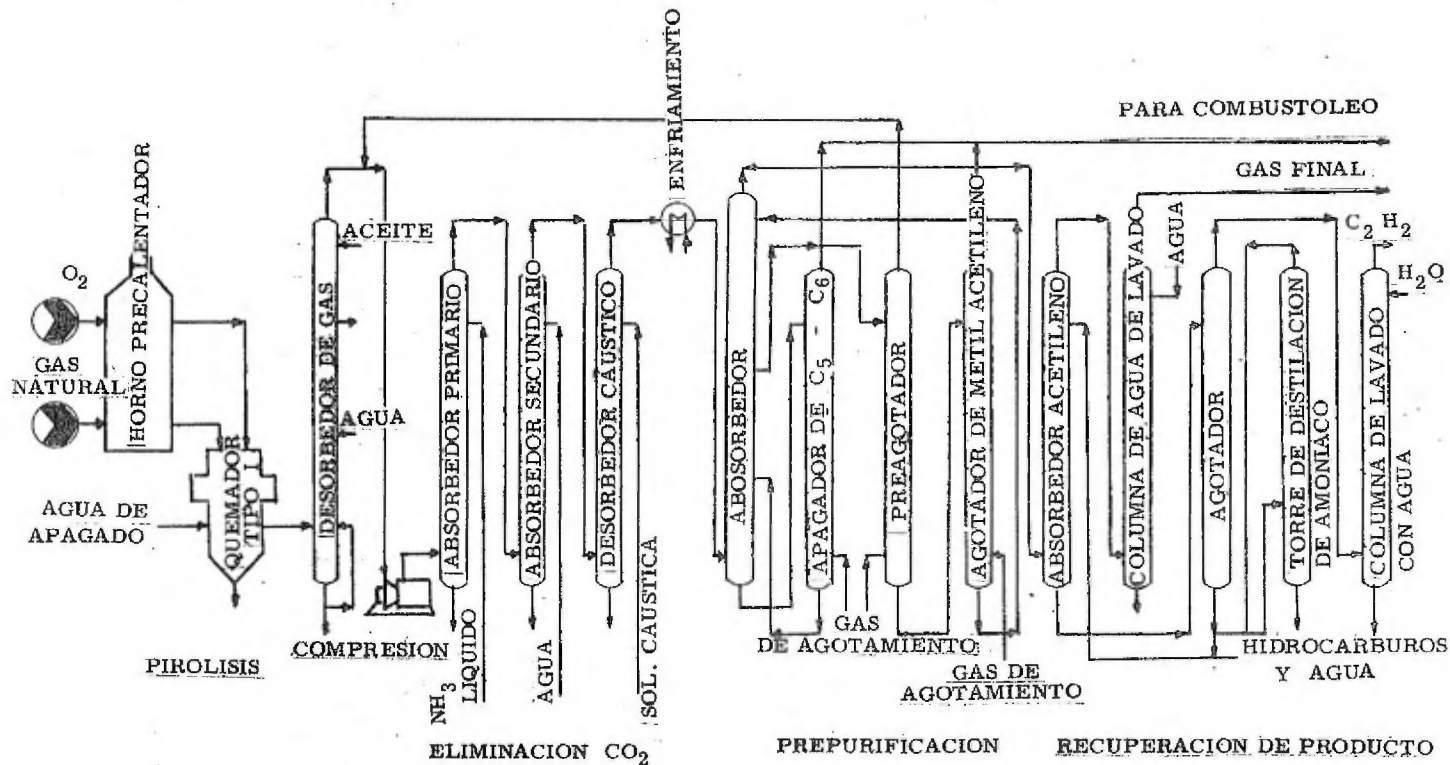


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO SBA-KELLOGG PARA LA OBTENCION DE ACETILENO

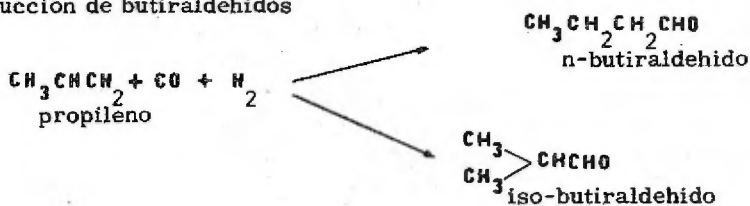
en años anteriores, se ha visto un incremento conjunto en la demanda de plastificantes, los cuales constituyen de un 30 a un 40% en peso de producto vinílico terminado. Los plastificantes para PVC, consisten generalmente de alcoholes  $C_7 - C_{13}$  los que se producen por el proceso de oxo a partir de una olefina,  $CO$  e  $H_2$  en presencia de un catalizador de cobalto.

ALGUNOS METODOS DE OBTENCION. - La reacción oxo

fue descubierta en 1938 por Roelen de Ruhrchemie - Oberhausen, Alemania, pero debido a circunstancias que prevalecieron después de la Segunda Guerra Mundial, fué hasta 1952 cuando se instaló la primera planta a escala comercial, en Alemania. Después de la Segunda Guerra Mundial, la tecnología básica del proceso fué utilizada por compañías interesadas.

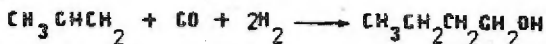
Existen dos rutas aplicables para la producción de alcoholes oxo. La primera, la más convencional, produce aldehidos y alcoholes

a) producción de butiraldehidos



b) producción de butanoles a partir de la hidrogenación de butiraldehidos

La segunda ruta, forma el alcohol directamente, quizá con un aldehído como intermediario, pero sin separación y con hidrogenación directa del acetaldehído, como se muestra en la siguiente reacción total:



La relación de  $\text{H}_2/\text{CO}$  en el gas de síntesis puede variar de 1:1 a 1.8 :1 dependiendo primordialmente del proceso oxo utilizado y en particular de la olefina alimentada y de los productos primarios obtenidos. En la ruta de síntesis oxo, en la cual la producción de aldehído es predominante, se prefiere una relación de  $\text{H}_2 - \text{CO}$  de 1:1 a 1.24: 1. También tiene importancia las concentraciones de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y la del catalizador, así como impurezas tales como  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , oxígeno y azufre.

El gas de síntesis de oxo, puede producirse a partir de reformado de vapor de gas natural, gases de refinación y nafta o por la oxidación parcial de hidrocarburo de gas natural, gases de refinería, nafta, ó combustóleo pesado.

La ruta del reformado de vapor consiste de: a) desulfurización y reformado catalítico de la alimentación con vapor y recirculación de  $\text{CO}_2$  b) eliminación de  $\text{CO}_2$  del gas de proceso y la posible recuperación de  $\text{CO}_2$  del gasóleo dependiendo de la relación C/H de la alimentación y la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  requerida en el gas de síntesis y c) compresión de  $\text{CO}_2$  y compresión del gas de síntesis.

La ruta de oxidación parcial utiliza: a) una unidad de separa-

ción para suministrar el oxígeno requerido, b) una unidad de oxidación parcial; c) una unidad para eliminar  $H_2S/ COS/ CO_2$ , y d) compresión del gas de síntesis de oxo.

La comparación económica de las rutas utilizadas para la producción del gas de síntesis oxo, se basan en los siguientes procesos.

1. - Proceso de reformado de metano vapor. - Es un proceso convencionalmente aplicado al metano.

2. - Proceso de combinación Recatro en dos pasos. - Este proceso está basado en un proceso rico en gas de la BASF- Lurgi para una alimentación de nafta.

En el primer paso, el nafta se convierte por medio de vapor en un gas rico en metano, del cual en el segundo paso, con un reformador de metano vapor y con la adición de  $CO_2$ , se produce gas de síntesis.

El CO que se recupera de ambos procesos se remueve de los gases y se recircula al reformador de gas-oxo.

La combinación Recatro consiste de un generador de gas rico, seguido de un reformador tubular. En el reactor de gas rico el nafta ligero se convierte en un 60% de  $CH_4$ , 20% de  $CO_2$  y 20% de  $H_2$  por medio de la adición de vapor a una temperatura de  $400^{\circ}C$ . El gas que sale del reactor está prácticamente libre de hidrocarburos mayores y de carbón.

En el reformador tubular el gas rico se convierte directamente en gas de síntesis oxo por medio de la adición de  $CO_2$ , dando la relación requerida de  $H_2/ CO$ . Desde que se puso en operación la primera unidad comer

cial Recatro en 1965, 14 unidades más se han puesto en operación.

Las ventajas de esta combinación están en que se pueden usar catalizadores normales en la reformación del vapor, los cuales no necesitan activarse con potasio y que además se puede obtener una relación vapor/nafta de únicamente 2.5kg./ kg de vapor reformado con un alto contenido de CO, a pesar de que la cantidad de CO<sub>2</sub> recirculada es relativamente baja.

Para eliminar el CO<sub>2</sub> se pueden usar varios procesos. El proceso descrito consta de un generador de gas rico, un reformador tubular seguido de un absorbedor en la línea de gas combustible del reformador tubular donde se recupera el CO<sub>2</sub> requerido, ajustando la relación H<sub>2</sub>/ CO del gas de síntesis oxo. Los absorbedores tienen un regenerador común, de donde el CO<sub>2</sub>, después de enfriado, se recircula al reformador tubular.

Si existe una fuente de CO<sub>2</sub> externa que se pueda utilizar resultará una ventaja usar el proceso de potasio caliente para eliminar el CO<sub>2</sub>, porque este proceso elimina el CO<sub>2</sub> de la corriente de gas de síntesis para dar la pureza requerida con un considerable ahorro en el consumo de vapor en el regenerador que el que se requiere en otros procesos para eliminar el CO<sub>2</sub>.

3. - Proceso de Oxidación Parcial de combustóleo pesado. - Se describirán dos procesos basados en este principio; el proceso desarrollado por la Texaco Corp. y el proceso de gas de síntesis Shell, más comunmente usado.

a) Proceso Texaco Corp. - Es un proceso flexible para la producción de gas de síntesis. Se obtuvieron H<sub>2</sub> y CO principalmente; esta pro

ducción de alta pureza se obtuvo de  $H_2$ , amoniaco anhidro, metanol, compuestos oxo, gasóleo o gas reducido obtenido de la reacción de cualquier hidrocarburo líquido o gaseoso con oxígeno, aire o aire enriquecido.

La reacción de oxidación parcial no catalítica se lleva a cabo a presión y con condiciones controladas estrictamente; después la corriente que sale del reactor, se apaga directamente o se enfría en un cambiador de calor de desperdicio.

Las mejoras mas económicas se obtienen elevando la presión de operación del generador a 2000 psig o más, de tal manera que el gas pu rificado fluya directamente sin compresión, facilitando la purificación de síntesis, hidrogenación, hidrocking, hidrotratamiento ó hidroterminado de varios productos químicos.

Unos generadores sencillos son capaces de producir más de 110 millones de  $ft^3$ /día de  $H_2 + CO$ .

El hollín se separa con agua del gas producido, se extrae del lodo de carbón-agua que resulta y se transfiere al crudo o al combustóleo. La mezcla de combustóleo-carbón se quema en un calentador o se recircula al generador; en el proceso se produce carbón y a partir del gas natural no se produce hollín.

El rango de temperaturas del reactor es de 2000 a 2800°F, las presiones van desde cercanas a la atmosférica hasta arriba de 2000 psig. Las temperaturas de precalentamiento varían de 300 a 1 600°F. El oxígeno requerido está en un rango de 250 a 275  $ft^3/1000 ft^3$  de  $H_2 + CO$

producido, dependiendo de la alimentación. La producción de  $H_2 + CO$  es de 82 a 87% de acuerdo con el hidrocarburo alimentado. La recirculación del hollín incrementa la producción de gas de síntesis. El azufre contenido en la alimentación puede recuperarse totalmente, como azufre elemental.

b) Proceso de gas de síntesis Shell. - Este proceso por ser el usado mayormente y por las ventajas que ofrece, será descrito con mayor detalle.

GENERALIDADES DEL PROCESO. - El proceso de gas de síntesis Shell se ha desarrollado comercialmente desde 1936. La primera planta, dió resultados muy satisfactorios de operación, mantenimiento, tiempo de corrida y producción. La experiencia de esta primera planta fué tal, que se prosiguió a la construcción de una Segunda Planta.

Este proceso está basado en la oxidación parcial de una alimentación de hidrocarburos en presencia de vapor por medio de oxígeno, con aire enriquecido con oxígeno, dependiendo de su aplicación.

La reacción es de tipo no catalítica continua, la cual se lleva a cabo en un reactor especialmente desarrollado para este propósito. Las condiciones de reacción pueden adaptarse rápidamente a la alimentación seleccionada.

El proceso es capaz de convertir cualquier hidrocarburo a partir del metano pasando por gasolina ligera para dar combustóleo residual. Los principales productos de la reacción son  $CO$  e  $H_2$ , junto con menores cantidades de  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$  y sulfuro de carbonilo; estos últimos produc-

tos se forman del azufre contenido en la alimentación. El azufre puede recuperarse como un subproducto, usando el proceso Claus.

En el proceso existen tres partes esenciales: el reactor, el cambiador de calor de desperdicio y la unidad de recuperación de hollín. Aunque en la mayoría de las plantas existe una unidad de eliminación de azufre y una unidad para eliminar vapor de agua/ $\text{CO}_2$  en el reactor (si únicamente se requiere hidrógeno).

La presión a la cual opera la planta está en el rango de 5 a 40 atm. y más altas si se requieren. Aparte de la flexibilidad que ofrece el proceso, el trabajar con una alta presión da una considerable reducción en el tamaño de la planta. Esta construcción compacta hace posible producir cantidades relativamente altas de gas de agua en plantas pequeñas, reduciendo con esto al mínimo el área requerida y las pérdidas de calor. La alta presión en la operación también dió un ahorro en los costos de compresión.

Una característica de los procesos de gas de síntesis de combustóleo, es la alta temperatura de reacción ( $1\ 200 - 1\ 500^\circ\text{C}$ ), con lo que puede presentarse una economía considerable si se utiliza el calor desprendido de la reacción. A pesar de la presencia de carbón en el gas es posible utilizar un cambiador de calor de desperdicio el cual puede producir vapor a la presión deseada en una operación continua.

El vapor producido se usa para recalentar los reactantes y para su inyección en el reactor junto con la alimentación y el oxígeno.



El calentador produce alrededor de 2.3 tons de vapor/ton de combustóleo gasificado. Se usan 0.75 ton como vapor de proceso y para precalentar combustóleo y oxígeno.

El carbón que se forma durante la reacción se remueve del gas por medio de un lavado con agua.

Existen probablemente tres distintas fases en la reacción. Primero una fase de calentamiento y cracking térmico en el cual el hidrocarburo se descompone en oxígeno y vapor. El hidrocarburo se vaporiza si la alimentación es líquida y se mezcla íntimamente con el oxígeno y vapor. La mezcla de gas se calienta por radiación de la flama y de las paredes del reactor. Puede ocurrir un cracking térmico parcial del hidrocarburo para dar carbono, hidrógeno, metano y radicales hidrocarburos.

En la segunda fase de la reacción cuando el hidrocarburo se calienta lo suficiente, se quema.

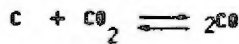
La reacción es altamente exotérmica con un equilibrio tal que todo el oxígeno se consume.

Para prevenir las temperaturas excesivas en la reacción, es importante que los reactantes estén muy bien mezclados de manera que las reacciones endotérmicas absorban mucho del calor de la reacción exotérmica, siendo la temperatura total del gas de 2 370 a 2 730°F - (1 300 a 1 500°C).

En la tercera fase en el reactor, todavía a alta temperatura se llevan a cabo algunas reacciones secundarias.

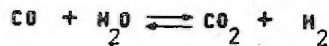


Estas reacciones son relativamente lentas y no se alcanza el equilibrio. Algunas partículas de carbono se forman pero tienden a consumirse en las condiciones del reactor.



Por esto, el tiempo normal de residencia es insuficiente para una reacción completa, de tal manera que siempre se encuentra presente algo de hollín.

La composición final de gas producido se determina finalmente por las condiciones de equilibrio de la reacción de cambio de agua a gas a una temperatura de 2280 a 2370°F (1250 a 1300°C).



Parte del vapor se alimenta al reactor para controlar la temperatura de flama. En los límites normales de operación, la presión del reactor afecta muy poco la composición.

DESCRIPCION DEL PROCESO. - La planta se diseñó original-

mente para convertir 50 tons. métricas de combustóleo por día en gas de agua a una presión de 25 atm.

El oxígeno que viene de la unidad de separación de aire, se comprime en compresores recíprocos a 30 atm. El precalentamiento alrededor de 220°C se lleva a cabo en calentadores de serpentín en serpentín con vapor. El oxígeno se mezcla después con el vapor requerido para el proceso y se introduce al reactor.

El combustóleo, se bombea a un precalentador de serpentín en serpentín, en el cual el calentamiento del vapor es aproximadamente 220°C antes de entrar al reactor.

El combustóleo, el oxígeno y el vapor se mezclan íntimamente en un combustor de diseño especial, patentado por la Shell, antes de entrar a la zona de reacción. El reactor se recubre con un material aislante para minimizar las pérdidas de calor.

Los productos de la reacción pasan al cambiador de calor de desperdicio donde se enfrían a pocos grados alrededor de la temperatura de vapor (230°C aprox.). El cambiador suprime la necesidad de bombas para la recirculación de agua caliente. El gas que sale del calentador pasa a la sección de eliminación de C, antes de salir de esta sección, pasa a través de un lavador, en el cual el gas se enfría a 30°C.

El gas se procesa después en una unidad de eliminación de COS y el H<sub>2</sub>S se lava antes de entrar a la unidad de conversión de CO para la producción de H<sub>2</sub>crudo.

El equipo para la recirculación del hollín en el proceso Shell es muy sencillo y compacto. Existen unidades de gas de síntesis equipadas con recuperación de hollín (pelletizing) que únicamente necesitan la adición de equipo homogéneo. Estos equipos son compactos y consisten en implementos automáticos los cuales requieren poco espacio y un bajo costo de instalación.

El sistema de recuperación de hollín sirve para el buen control en la separación de agua de lavado y hollín. Después de la separación el hollín puede dispersarse y homogeneizarse fácilmente en combustóleo.

En corridas hechas durante un período de 18 meses, se mostró que la eficiencia del proceso Shell (95%) no era afectada por la recirculación de hollín.

Ventajas del Proceso. - La planta, la cual es completamente automática, opera con dos hombres por turno. La supervisión solo se requiere por corto tiempo.

Especialmente satisfactorio es el bajo contenido de carbón en el gas que sale de la planta, lo que facilita posteriormente el proceso para remover el  $H_2S$ .

El recubrimiento refractario especial del reactor resulta óptimo ya que nunca se ha reemplazado desde su instalación. El óxido de vanadio que podría originar compuestos de vanadio en la alimentación, no ataca al material refractario.

El cambiador de calor de desperdicio no requiere limpieza ó mantenimiento y la producción de vapor se mantiene constante.

Toda la planta de gas de síntesis, excepto el sistema de alimentación de oxígeno, está construido de acero al carbón, con lo que la corrosión se puede considerar despreciable.

Además este proceso resulta más económico, en cuanto a los combustibles empleados.

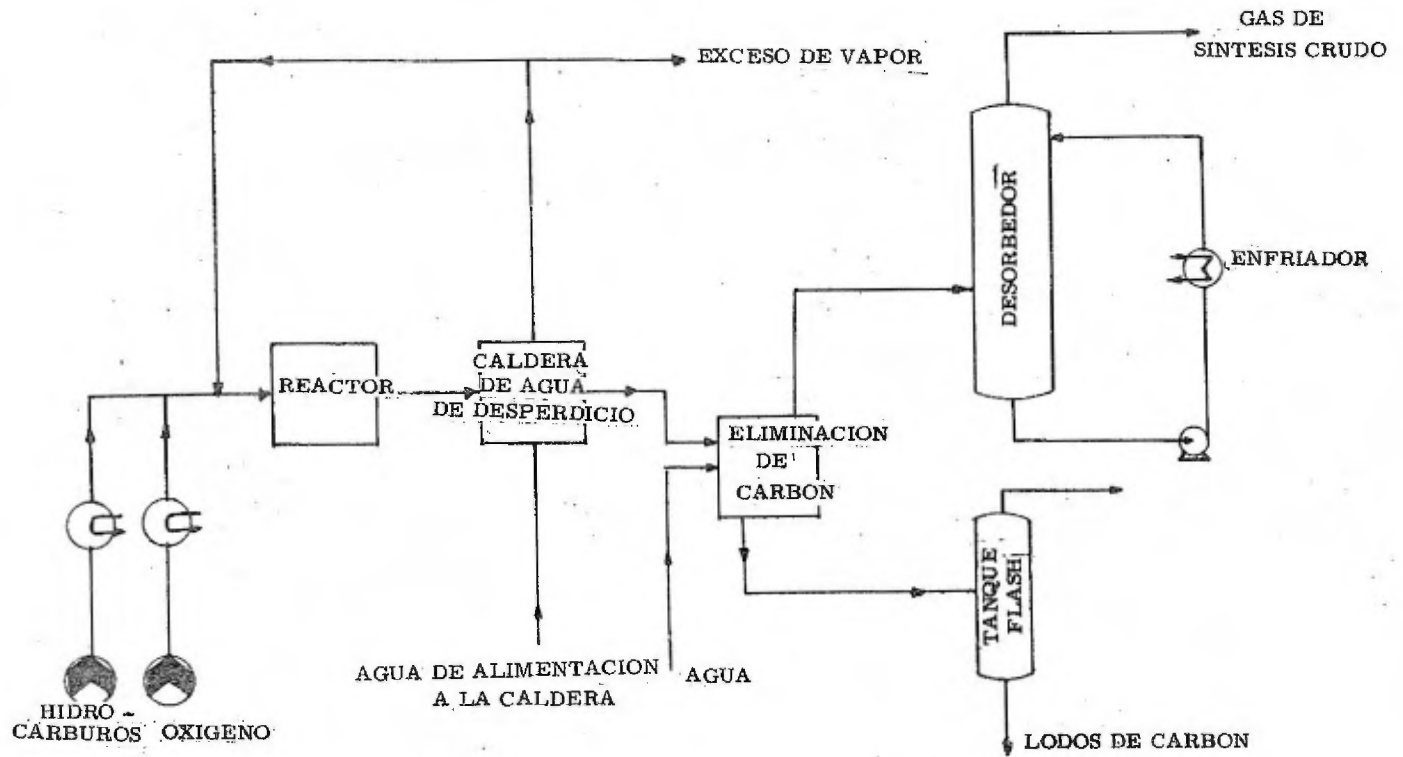


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO SHELL PARA LA OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS

## A M O N I A C O

GENERALIDADES. - Hoy en día, la reacción del hidrógeno con el nitrógeno de la atmósfera para formar amoniaco, es la base de la industria de los fertilizantes nitrogenados. Hasta 1880, se consideraba casi imposible llevarlo a cabo de una manera práctica, pero gracias a los trabajos del químico alemán Fritz Haber, pudo resolverse este problema, con el desarrollo de una unidad a escala, pequeña, capaz de producir 80 gr/hr. de amoniaco con un catalizador de osmio. Uno de los problemas más grandes era el catalizador, además era deseable un equilibrio a bajas temperaturas; la reacción procedía rápidamente alrededor de 700°C, pero el equilibrio no era posible a estas altas temperaturas; por tanto el problema estribaba en encontrar un catalizador que diera una conversión comercialmente considerable abajo de 500°C. El catalizador que se desarrolló eventualmente por Alwin Mittasch en la BASF consistía de hierro promovido con óxidos metálicos.

Actualmente, las temperaturas en la síntesis de amoniaco se encuentran en el mismo rango que las del proceso primario (400 - 650°C) con algunas variaciones que dependen del proceso específico. Las investigaciones de Fritz Haber convencieron al consejo de la BASF para realizar un trabajo experimental en el proceso de arco eléctrico, sobre el cual trataron de hacerse desarrollos para la síntesis directa a partir del hidrógeno y nitrógeno. Contrataron un ingeniero, Carl Bosch, quién trabajó en los detalles

de construcción, construyéndose la planta piloto en 1911 en Alemania.

Más tarde, la BASF, montó una nueva planta en Oppau, Alemania con una capacidad de 30 ton/día, la primera planta mundial de amoníaco sintético. Este proceso se conoce como el de Haber - Bosch y la principal diferencia entre este proceso original y las muchas variaciones desarrolladas hasta la fecha, es la presión de operación; aunque también existen ligeras variaciones en las temperaturas de operación y el catalizador. La fuente de hidrógeno para la unidad de síntesis de amoníaco era vapor de agua. Se han desarrollado otras fuentes de hidrógeno, pero hasta la fecha las principales son, gas natural o productos del petróleo.

El proceso para la producción de amoníaco consiste esencialmente en la reacción del nitrógeno e hidrógeno a alta temperatura y presión de acuerdo a lo siguiente:



La investigación más importante en la industria del amoníaco se ha hecho en torno a la obtención del hidrógeno al más bajo precio posible. Hoy en día, prácticamente todo el hidrógeno para la síntesis de amoníaco, se obtiene del gas natural o del petróleo, pero existen excepciones de plantas basadas en gas de coque quemado. Generalmente se prefieren gas natural y fracciones de petróleo para la preparación de hidrógeno, excepto en aquellos países que carecen de fuentes naturales de petróleo o gas natural. La selección del proceso en particular o de la alimentación, depende de la utilidad de



la alimentación y de la economía del área en la cual se construirá la planta.

En aquellos casos en que el hidrógeno se obtiene con una pureza relativamente alta (electrólisis, reformadores catalíticos, gases de salida de plantas de cloro, etc.), el  $H_2$  se purifica y se lava con nitrógeno líquido, antes de entrar a la unidad de síntesis.

Es por esto que cuando se produce hidrógeno de materias primas tales como gas natural, petróleo o carbón de piedra, se necesita una planta mas compleja. En estos procesos, se requieren los siguientes pasos.

- 1.- Conversión de hidrocarburos para la síntesis de gas ( $CO$  e  $H_2$ ).
- 2.- Conversión de  $CO$  a  $H_2$  y  $CO_2$  por medio de la conocida reacción de cambio de gas de agua.
- 3.- Eliminación de dióxido de carbono.
- 4.- Purificación final.
- 5.- Síntesis de amoníaco.

Existen dos procesos básicos para obtener  $H_2$  de los hidrocarburos.

- 1.- Reformado de vapor
- 2.- Oxidación parcial.

En el proceso de reformado de vapor, los hidrocarburos se convierten a dióxido de carbono e hidrógeno en presencia de vapor mientras que se añade aire durante el paso de reformado para abastecer el nitrógeno requerido para la síntesis de amoníaco. Los hidrocarburos que pasan a naftas (a un punto final de  $420^{\circ}C$ ) se pueden usar en el proceso. En el proceso de oxidación parcial, el oxígeno se introduce en el primer paso, introdu-

ciéndose el  $N_2$  antes de la síntesis de amoníaco. El proceso puede operar con un amplio rango de hidrocarburos.

Debido a las constantes mejoras en la tecnología, primeramente en el uso de altas presiones en la unidad de reformación y en el uso de nuevas bajas temperaturas que cambian los catalizadores de conversión, se han disminuido los costos según informes actuales.

Aunque los convertidores que se usan en el presente, están basados en el principio original - combinación de  $H_2$  y  $N_2$  a alta presión en presencia de un catalizador adecuado - la selección de un tipo particular de convertidor depende de las condiciones locales. En los últimos años se ha desarrollado un nuevo convertidor en Osterreichische Stickstoffwerke AC en <sup>ÁZ</sup>Lizn, Austria, el cual tiene varias ventajas sobre los otros convertidores utilizados en la actualidad.

Los más importantes tipos de convertidores que se conocen hoy en día, se pueden clasificar como sigue:

- 1.- Convertidores empacados continuos
- 2.- Convertidores empacados, subdivididos en varias secciones; el calor de formación de amoníaco, se libera en cada paso empacado, se incrementa la temperatura del gas a una temperatura definida; la temperatura del gas se reduce después por inyección directa de una mezcla fría de  $H_2 - N_2$  entre los espacios libres entre cada paso.

Además de envenenamientos en el catalizador, el factor mas importante que influye en la vida del catalizador es la temperatura de operación. Generalmente  $550^{\circ}C$  se considera la máxima temperatura permisible.

Otras informaciones dan  $520^{\circ}\text{C}$  como el límite para una operación continua. Si el catalizador se usa en prolongados períodos de tiempo a temperaturas superiores a este último valor, se inactiva prematuramente y la estructura de las partículas se destruye. La selección del tipo de convertidor se basa en las condiciones locales.

ALGUNOS METODOS DE OBTENCION. - El proceso original para la obtención de amoníaco, fue desarrollado por Fritz Haber en la BASF. Este proceso ha sido modificado por varias firmas. La principal diferencia entre los procesos modificados y el original, son las altas velocidades de conversión obtenidas.

1.- Proceso Oesterreichische Stickstoffwerke (OSW).- Este proceso fue desarrollado por la OSW en Austria. La principal característica es el diseño del convertidor, el cual evita la división de la corriente de gas en dos. Normalmente la alimentación se divide en dos para evitar un incremento en la temperatura de las paredes del recipiente a presión. En el proceso OSW, el gas de alimentación que entra se pasa a través de un espacio anular entre el convertidor y la pared del recipiente.

2.- Proceso SBA.- Este proceso se utilizó primeramente en las plantas de la SBA y en las unidades de síntesis de amoníaco vendidas a la URSS y a Hungría. Opera a 300 - 325 atm y a  $450 - 575^{\circ}\text{C}$ , con una larga vida del catalizador. El producto es amoníaco líquido. Se recupera vapor de baja presión a 20 atm.



El gas de la síntesis que es una mezcla de  $H_2$  y  $N_2$ , entra al convertidor de amoniaco después de una purificación y compresión. Pasa después a un cambiador de calor en el cual se precalientan los lechos del catalizador donde la reacción se lleva a cabo, por medio de los gases producidos; luego pasa a través del generador de calor de recuperación de vapor, donde se produce vapor por medio de una circulación forzada de agua. El sistema que produce vapor incluye un tanque de almacenamiento de agua desmineralizada con su conexión de venteo, una bomba de alimentación, un generador de circulación forzada de vapor en el convertidor de amoniaco, una bomba para la recirculación de agua caliente a presión y un tanque de vapor para separar vapor del agua.

El producto que sale del reactor a una temperatura cercana al punto de rocío del amoniaco, pasa a través de un condensador en el cual el amoniaco producido se condensa por enfriamiento con agua.

El gas de la síntesis que no reacciona se separa del amoniaco condensado en el separador, obteniendo su presión original con un recompresor y pasándose eventualmente por un filtro de aceite antes de mezclarse con el gas fresco producido.

El amoniaco líquido producido se colecta en el fondo del separador de amoniaco, descargándose luego automáticamente a un tanque en la parte inferior, en donde los gases disueltos se liberan por medio de una reducción en la presión del amoniaco líquido. Esto último se pasa automáticamente y se manda a un tanque de almacén.

3.- Proceso Casale.- Las altas presiones involucradas en el proceso Casale producen amoniaco anhidro a temperaturas promedio del agua de enfriamiento. Un sistema jet-inyector elimina la necesidad de un compresor de recirculación. Esto reduce la contaminación del combustóleo, mantenimiento y costos capitales. El sistema esta diseñado para obtener 2 a 3% de amoniaco en la corriente de recirculación que regresa al convertidor, con una ligera baja en la velocidad de reacción del amoniaco y evitando un sobre calentamiento del catalizador. El gas se obtiene en una celda de síntesis a 7 000 psi. El gas de alimentación comprimido pasa a un eyector donde se mezcla el gas recirculante de la síntesis que no reacciona con este gas. Además el eyector se instala de tal manera que permita mezclar el gas de alimentación con el amoniaco condensado que se produce. Este gas (precalentado por intercambio con el gas que sale del convertidor) fluye a través del lecho del catalizador. En este momento, una parte del  $N_2$  e  $H_2$  reaccionan para dar amoniaco. Los productos de reacción se enfrían por un inter cambio interno de calor y se pasan a un condensador de amoniaco con agua fría, donde se condensa el vapor de amoniaco. El gas se purga en este pun to para limitar la creación de gases inertes en el circuito.

El amoniaco fluye dentro del separador de alta presión, el gas recirculado se regresa al convertidor, y el amoniaco anhidro se separa. Este amoniaco anhidro fluye al separador de baja presión, donde la presión se reduce a 1 000 psi. Los gases disueltos se descargan añadiéndose a la purga que fluye del circuito a alta presión. Los gases de purga com-

binados se enfrían para recuperar el amoníaco líquido. Esto se une con el amoníaco anhidro del separador de baja presión. El gas de purga se regresa al horno de reformado primario para usarse como combustible.

4.- Otro proceso para la obtención del amoníaco es el desarrollado por la M.W. Kellog, del cual se describirán sus características a continuación.

GENERALIDADES DEL PROCESO. - La Kellog ha desarrollado un convertidor con múltiples lechos catalíticos. Dentro del proceso se establece un control de temperaturas muy estricto en el apagado entre lechos del gas frío.

El convertidor consiste de un tanque a alta presión con una sección catalítica y un cambiador de calor. La sección catalítica consiste de un cilindro dentro de un tanque a presión con un espacio anular entre los dos. La sección catalítica contiene varios lechos soportados sobre mallas. Para mantener el catalizador a una temperatura óptima para dar un máximo de producción, el gas de alimentación frío se inyecta antes de cada lecho catalítico. La parte superior del lecho contiene las menores cantidades de catalizador. Ya que el gradiente de temperatura está de acuerdo con la sucesión de los lechos, el tamaño de los mismos está graduado de tal manera que el lecho del fondo es el más grande. Abajo de la sección catalítica está el cambiador de calor. El apagado en la parte superior permite la introducción de gas de alimentación sin precalentamiento y además el control de temperatura en el primer lecho catalítico.

DESCRIPCION DEL PROCESO. - En este proceso, los hidro-

carburos se descomponen en vapor por medio de la siguiente reacción:



El reformado primario convierte cerca del 70% del hidrocarburo alimentado en el gas de síntesis principal, en presencia de vapor usando un catalizador de níquel. La presión en este primer reformador es de 400 a 500 psig.

En el reformador secundario, se introduce aire para abastecer el  $\text{N}_2$ . El calor de combustión del gas reformado parcialmente, da la energía para reformar el resto del gas después de que reacciona con el oxígeno del aire.

La corriente de salida del reformador secundario se enfría en intercambiadores y se manda al convertidor de CO el cual contiene dos cargas de catalizador; 1) en el primer paso un catalizador convencional de alta temperatura y 2) en el segundo paso un catalizador para baja temperatura. Las temperaturas en los reformadores primarios y secundarios son aproximadamente de  $1400^\circ$  a  $1800^\circ\text{F}$  mientras que las temperaturas de cambio de reacción son de  $800^\circ\text{F}$  en el primer paso y  $500^\circ\text{F}$  en el segundo.

La corriente de salida del reactor después de recuperar calor se enfría y se manda a la sección de purificación del gas. El  $\text{CO}_2$  se elimina del gas de síntesis con un carbonato caliente regenerativo MEA (monoetanol amina) u otro sistema de eliminación de  $\text{CO}_2$  estandar. Después de eliminar

el  $\text{CO}_2$ , el resto de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  se elimina por metanación. El gas de síntesis puro que resulta, se comprime y se mezcla con una corriente de recirculación la cual se introduce al último paso del compresor. El gas se enfría con una refrigeración de amoniaco, y el amoniaco anhidro que contiene la corriente de recirculación, se separa. El gas de síntesis se pasa a través de un intercambiador de alimentación-corriente de salida, y después al convertidor. Los vapores que salen del convertidor se enfrían en contracorriente con la alimentación y se recirculan uniéndose a la síntesis, de donde el amoniaco líquido anhidro se condensa y se separa.

La selección de la presión de la síntesis de amoniaco depende de la capacidad de la planta y de la selección del compresor. Las unidades de alta capacidad que involucran el uso de compresoras centrífugas tienen presiones en el rango de 2 000 a 4 500 psig.

VENTAJAS DEL PROCESO. - El proceso puede utilizar como materia prima para la producción de amoniaco; gas natural, gas de refinería, gas de coque quemado o hidrocarburos ligeros y aire, y también hidrocarburos ligeros.

Las ventajas principales de diseño son el incremento en la cantidad producida y una vida del catalizador más larga.

Nota:- Mientras que se ha demostrado que existe muy poca diferencia en los costos de producción de amoniaco a presiones bajas y medias la SNAM PROGE TTI ha desarrollado un nuevo proceso de separación de amoniaco, el cual hace



el proceso a baja presión mas atractivo.

El nuevo proceso de separación está basado en la absorción de amoníaco en un cambiador de película y un secado de gas por inyección de amoníaco y agua. Los principales resultados experimentales fueron que: La absorción de amoníaco con agua resulta económica por el bajo contenido de residuos, lo que evita una baja en los cambiadores. La inunda-ción ocurre únicamente a Reynolds muy altos en fase gaseosa (300 000). - Se obtiene una alta eficiencia en la transferencia de masa. Se puede obte-ner fácilmente una solución concentrada de amoníaco (75 - 80% en peso de amoníaco) incrementando la presión de operación a 150 kg/cm<sup>2</sup>.

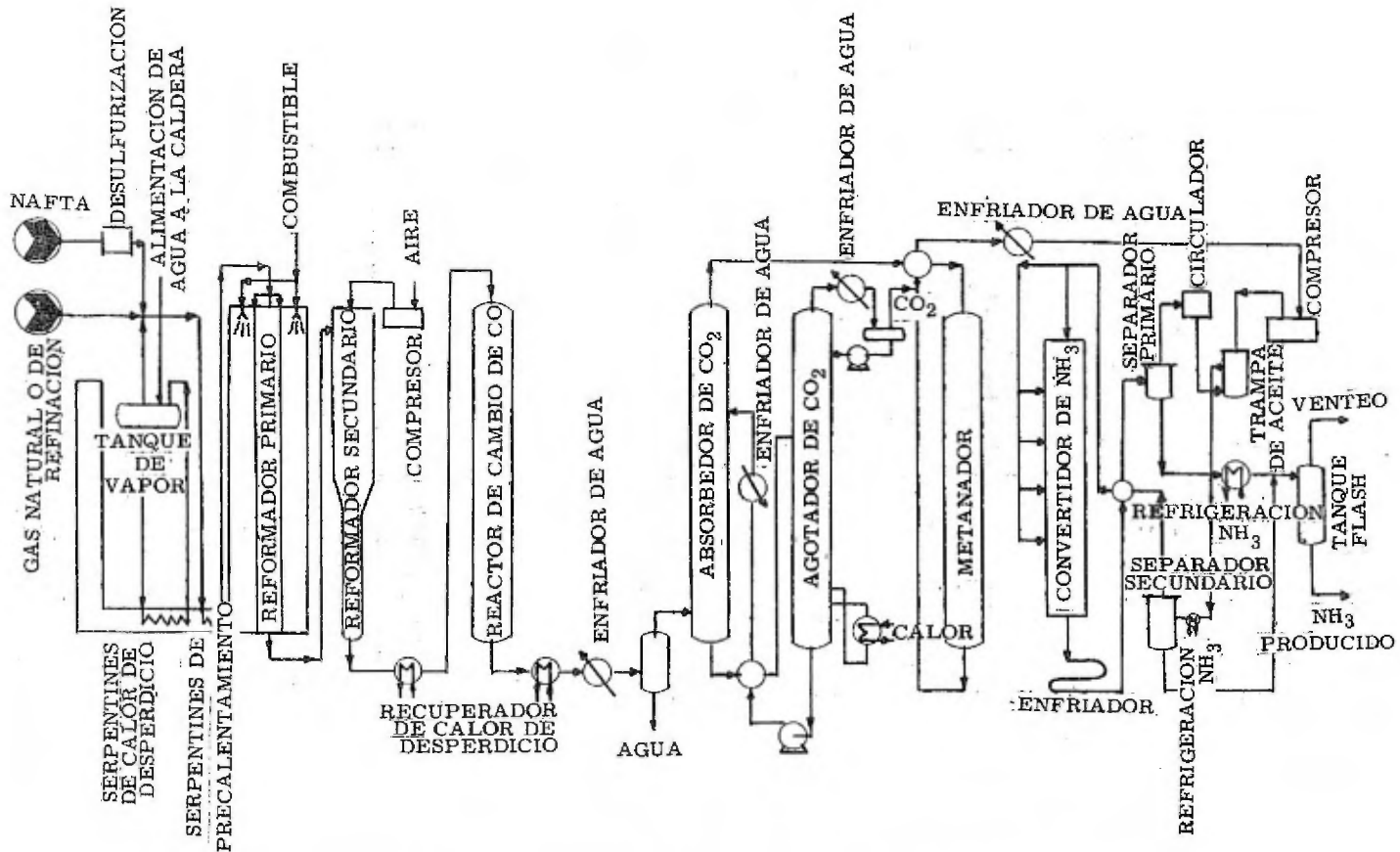


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO MW KELLOGG CO. PARA LA SINTESIS DE AMONIACO

## U R E A

GENERALIDADES. - Hasta hace pocos años, la melamina se producía por medio de la trimerización de la diciandiamida. En los últimos años, esto se ha reducido debido al desarrollo de nuevos procesos que utilizan urea como materia prima. Uno de estos nuevos procesos es el desarrollado por la Austrian Nitrogen Works, en donde la melamina que se produce de una alta pureza, se obtiene de la urea que se utiliza como fertilizante.

La producción de la urea como compuesto orgánico a partir de uno inorgánico como es el cianato de amonio, fue estudiada por F. Wöhler en 1828. En 1870, Basaroff sugirió un proceso para la síntesis de urea a partir del amoniaco y dióxido de carbono. La producción de urea por este método se inició en 1920, concediéndosele el crédito como iniciador del mismo, a I.G. Farben. Las compañías Du-Pont e Imperial Chemical Industrial lo empezaron a usar en 1935. Hubo también otras compañías en varios países trabajando con este proceso para producir urea en pequeña escala, pero la producción mundial se mantenía baja hasta los años 50, en comparación con la demanda de la misma que era grande.

La producción anual mundial de urea fue de 350 000 tons. en 1954 y en 1966 fue de 9 900 000 tons. Esto debido en parte a que muchas compañías productoras de fertilizantes utilizaron el proceso Farben por resultar económico. Varias compañías tales como la BASF, Du Pont, ICI, Allied Chemical, Montecatini, Lonza, Inventa Dutch State Mines, Toyo Koatsu, Sumo-

tomo Chemical Co., contribuyeron a la optimización del desarrollo de la síntesis de urea, porque tenían las materias primas necesarias.

M. Frejacques fue el primero que definió claramente las bases teóricas para la síntesis de la urea y S. Kawasumi fue el primero en describir el mecanismo de la reacción en el reactor mismo.

En el período de 1950 a 1960 la capacidad de las plantas de urea era de 50 a 150 tons. por día, debido a que los productores manejaban operaciones a gran escala con procesos que no habían sido probados y ya en 1961 todos los nuevos procesos que fueron propuestos en 1950 habían sido probados a escala comercial. Por esta época de período de prueba, se demostró que el proceso de recirculación de solución de carbamato, era el mejor, con lo que se pensó en la construcción de nuevas plantas.

Hoy en día se construyen plantas con capacidades de 100 a 300 tons. por día en donde exista una localización de mercado estratégica. Este tipo de operación con plantas de recirculación parcial de urea tiene ventajas económicas cuando a la obtención de urea se agrega la de ácido nítrico y nitrato de amonio, sobre todo si en la planta la urea es el único fertilizante que se produce.

Los productores de fertilizantes que desean instalar estas plantas de gran capacidad, requieren que estén basados en el proceso de recirculación de solución de carbamato.

Por lo tanto si el proceso usado es eficiente, el tamaño del equipo requerido se reduce y los costos de operación e instalación se mini

mizan.

### ALGUNOS METODOS DE OBTENCION.

1.- Proceso típico de recirculación completa.- Este proceso produce una solución de urea a partir del amoniaco y dióxido de carbono basado en la recirculación de solución de carbamato.

El amoniaco líquido, el dióxido de carbono gaseoso y una solución acuosa de carbamato (conteniendo amoniaco) se alimentan simultáneamente al reactor; cuya temperatura es de  $175^{\circ}$  a  $200^{\circ}\text{C}$  y presión de 190 a 230 atm.

El dióxido de carbono gaseoso reacciona con el amoniaco para dar carbamato de amonio.

La reacción es espontánea, completa y exotérmica. Bajo estas condiciones y con suficiente tiempo de residencia, un porcentaje de la solución de carbamato se deshidrata para dar urea y agua.

Esta reacción de deshidratación, la cual es endotérmica, no es completa y el porcentaje de carbamato de amonio que puede deshidratarse depende del equilibrio en la reacción que a su vez depende de las condiciones de operación, como son: temperatura, presión, densidad, proporciones moleculares de amoniaco, dióxido de carbono y agua alimentados al reactor y del diseño del reactor. Como el agua es un producto final en la deshidratación, es obvio que cambiará el equilibrio de la reacción al reducirse la cantidad de deshidratación y por tanto la cantidad de urea produci-

da. Si se presenta el caso contrario de añadir más agua tendrá que aumentar la alimentación de amoníaco a dióxido de carbono.

Las proporciones moleculares de amoníaco, dióxido de carbono y agua alimentados al reactor se determinan añadiendo estos componentes en las tres corrientes de alimentación al reactor. La relación mol de amoníaco a dióxido de carbono varía de acuerdo a los procesos de recirculación de urea. El porcentaje de carbamato de amonio que se deshidrata a urea y agua al pasar por el reactor varía de 60 a 75% dependiendo de las proporciones molares alimentadas.

El carbamato en el reactor (incluyendo el que viene de la solución recirculada) se deshidrata parcialmente a urea y agua. La corriente de salida del reactor que contiene amoníaco, carbamato de amonio (sin deshidratar), urea y agua sufre una baja de presión y se alimenta como primer paso a un recipiente de descomposición de carbamato. En muchos procesos de este tipo se consideran dos niveles; de descomposición y condensación. El primer nivel opera a una presión de 20 a 25 atm. y el segundo a 1 atm. En el primer nivel de descomposición se descompone la mayor parte de carbamato de amonio en amoníaco y dióxido de carbono gaseosos. El exceso de amoníaco se saca también en la corriente de salida del reactor. La fase gaseosa se manda como primer paso a un condensador de carbamato y la fase líquida se manda a un segundo nivel de descomposición donde se descompone el carbamato de amonio restante en amoníaco gaseoso y dióxido de carbono gaseoso. El exceso de amoníaco también se elimina de la fase líquida.

La fase líquida que sale del recipiente de descomposición es la solución de urea. Las fases gaseosas de los dos niveles de descomposición se mandan a los condensadores de carbamato correspondientes a este nivel. Estas fases contienen vapor de agua, el cual se separa de las fases líquidas. La mayor parte del exceso de amoniaco se usa en la reacción para eliminar el gas que sale del primer nivel de condensación de carbamato, condensándose por enfriamiento directo y recirculándose al reactor.

La técnica de dos niveles, reduce en gran cantidad el consumo de agua de enfriamiento, y esto constituye un importante punto de vista para el diseño del proceso.

En muchas plantas, el dióxido de carbono se libera por un proceso de purificación de gas en la síntesis de amoniaco, y el costo del dióxido de carbono no afecta mayormente los costos de producción.

Cerca del 65% del consumo de energía eléctrica en la planta de urea se utiliza en la compresión del dióxido de carbono. Y el otro 35% restante es utilizado en bombas, transportadores, ventiladores, etc.

2.- Proceso térmico de la urea.- Los productores generalmente seleccionan un proceso en base a los costos de instalación de la planta. Y por eso la Compañía Chemico obtuvo la patente de un nuevo proceso llamado "Thermo Urea Process" el cual está basado en el uso de una centrífuga de compresión adiabática para la recirculación del carbamato de amonio gaseoso al reactor.

Dado que las diferencias más significativas en los requisitos

de operación son el consumo de vapor y el agua de enfriamiento, la Chemical Co. reporta el consumo más bajo de ambos, esto se debe al hecho de que la Chemico usa un técnica única de recuperación de calor.

Este nuevo proceso de recirculación de urea se ha llamado "Thermo Urea Process", porque está basado en la termodinámica ya que los procesos de recirculación de urea han sido estudiados y optimizados en base a los principios de equilibrio líquido-vapor.

Es por esto que se requiere, el uso de vapor externo para la descomposición de carbamato. En este nuevo proceso, el calor de condensación del carbamato se recupera a una alta temperatura y se utiliza para producir el vapor requerido para la descomposición y acabado de la urea. Esto mejora mucho la economía de la producción de urea porque se eliminan muchos pasos en el proceso al igual que el correspondiente equipo requerido, por ejemplo; condensadores de carbamato, bomba de recirculación de carbamato, condensadores de amoniaco, cambiadores de calor para la condensación, bombas centrífugas, etc. El uso de agua de enfriamiento se elimina y el vapor necesario se abastece con el calor recuperado de la condensación de carbamato a elevada temperatura. Los compresores centrífugos deben manejar necesariamente grandes volúmenes de gases, y la Chemico Thermo Urea satisface este requisito.

Estudios preliminares sobre los costos indican que una planta basada en el Chemico Thermo Urea Process, deberá ser menor que una planta que opere con la técnica de recirculación de solución de carbamato.



3.- Un nuevo proceso desarrollado por la SNAM, muestra algunas ventajas, que hacen que se le considere de una manera más amplia.

GENERALIDADES DEL PROCESO. - El proceso SNAM está patentado en varios países, y la primera planta diseñada de acuerdo a este nuevo proceso, entró en operación desde principios de 1966.

El desarrollo industrial de la urea comenzó hace cerca de 40 años, pero la técnica usada para su producción, ha evolucionado rápidamente. El crecimiento en los últimos 15 años ha creado un interés continuo.

La competencia ha obligado a diferentes compañías a mejorar sus procesos para poderse mantener en igual posición en el gran negocio de construcción de plantas de urea. Este crecimiento ha variado conforme a los avances técnicos de sus procesos.

Se desarrollaron varias rutas, pero año con año, las diferentes técnicas iban siendo similares, porque cada mejora introducida en un proceso era adoptada rápidamente por los otros, debido a que la protección de la patente era difícil en muchos casos.

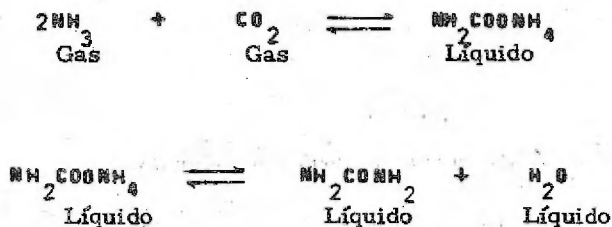
Los procesos más importantes con recirculación total como Chemico, Montecatini, Stamicarbon y Toyo Koatsu, usan básicamente en principio un proceso común; la recirculación del carbamato sin reaccionar como solución acuosa a través de un sistema de múltiples pasos, se efectúa a diferente presión, de 45 Kg/cm<sup>2</sup> hasta una presión atmosférica.

Este sistema fue introducido primeramente por Montecatini

en 1958, representando una mejora sustancial comparado a técnicas anteriores.

La Chemico también introdujo un importante desarrollo; la recuperación parcial del calor útil para la absorción del carbamato, para ahorrar vapor. Aunque esto fue después adoptado por Montecatini y Toyo Koatsu. Por lo que desde este punto de vista, el proceso Chemico se basa únicamente en las diferentes relaciones de  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  en el reactor y en el diferente manejo de la solución de urea para obtener el producto final.

DESCRIPCION DEL PROCESO. - Este proceso fue desarrollado por la SNAM después de un largo período de pruebas de laboratorio y corridas sucesivas en una planta piloto. El sistema básico del proceso SNAM se estableció a partir de las siguientes consideraciones teóricas. La urea se forma de acuerdo a las siguientes reacciones:



La presión de disociación del carbamato líquido en el equilibrio heterogéneo de acuerdo a la primera reacción, es una función de la temperatura y composición de la fase vapor.

Considerando esto, el carbamato, en presencia de amoniaco puro o dióxido de carbono en fase vapor, puede disociarse a cualquier presión. Por lo que a partir de este principio, el proceso SNAM usa únicamente un paso de recirculación de carbamato a alta presión. El carbamato contenido en la corriente de salida del reactor se descompone y se separa de la solución de urea en un recipiente de descomposición diseñado especialmente, en donde una corriente de amoniaco puro permite la descomposición del carbamato a una presión mayor de  $80 \text{ kg/cm}^2$  y arriba de la presión de reacción.

El contenido restante de carbamato en la solución de urea que sale del recipiente de descomposición de carbamato es despreciable (abajo del 2%); esto se debe al elevado contenido de amoniaco en fase vapor, lo que afecta grandemente a la descomposición del carbamato.

En el proceso SNAM se registra una importante mejora en el recipiente de descomposición de carbamato y consiste en la alta presión de los vapores a la salida, lo que permite una absorción a una temperatura excepcionalmente alta ( $150^{\circ} - 180^{\circ}\text{C}$ ).

La solución acuosa de amoniaco y carbamato se obtiene en el absorbedor en muy poca agua, lo que resulta ser una importante ventaja para la velocidad de conversión en el reactor.

Debido al alto nivel térmico del absorbedor de carbamato todo el calor desarrollado se puede recuperar como vapor usado en la concentración de urea.

El residuo de amoníaco en la solución de urea que sale del recipiente de descomposición de carbamato, lo cual constituye un factor importante para el consumo de vapor en las corrientes de salida de los concentradores de urea, puede controlarse fácilmente por la temperatura de la solución de urea.

El recipiente de descomposición de carbamato opera a una temperatura relativamente alta ( $160^{\circ}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ ) para obtener la descomposición completa del carbamato y reducir el residuo de amoníaco.

En este caso la temperatura no es crítica para la descomposición de la urea.

El material de construcción del recipiente de descomposición y de otras partes de la planta, es acero inoxidable comercial.

Esto permite la protección a la corrosión debida a la presencia de un gran exceso de amoníaco.

De esta manera se puede obtener un producto muy puro y también la alta presión de 80 a  $150\text{ kg/cm}^2$  resulta útil para recircular la solución de carbamato al reactor.

La presión del reactor puede controlarse igualándola a la presión del recipiente de descomposición de carbamato, eliminándose así las bombas de recirculación de carbamato.

Las bombas para la recirculación del carbamato pueden tener una cabeza de  $100\text{ kg/cm}^2$  máxima si la presión se conserva en los valores tradicionales ( $180 - 250\text{ kg/cm}^2$ ). En este caso se puede sustituir

una bomba centrífuga por una bomba reciprocante, usada normalmente en el servicio, dando esto un ahorro en los costos de instalación y mantenimiento.

VENTAJAS DEL PROCESO.- Este proceso resulta ventajoso porque: el consumo de vapor se reduce a 0.9 ton/ton de urea obtenida, aunque otros consumos si son comparables con los correspondientes al proceso SNAM. Además los costos de instalación y operación son bajos; se eliminan o reducen los problemas de bombeo de la solución de carbamato. Y el producto contiene un mínimo de impurezas. Por ejemplo para la urea como fertilizante, el contenido de impurezas es del 0.5% en peso.

En lo que respecta a la materia prima, el 98% de conversión mostrado por los datos de consumo, puede considerarse bueno.

El consumo de energía se reduce prácticamente a la cantidad requerida para la compresión del dióxido de carbono (80% del consumo total).

La energía para la compresión del dióxido de carbono es básicamente la misma en todos los procesos.

Una diferencia notable en el consumo de vapor, muestra que esta cantidad resulta afectada por pequeñas variaciones en la cantidad producida y en el sistema de recuperación de carbamato, por lo que los esfuerzos de diferentes compañías están enfocados a ello ya que el consumo de vapor tiene una importancia básica en los costos de producción de urea.

9b.

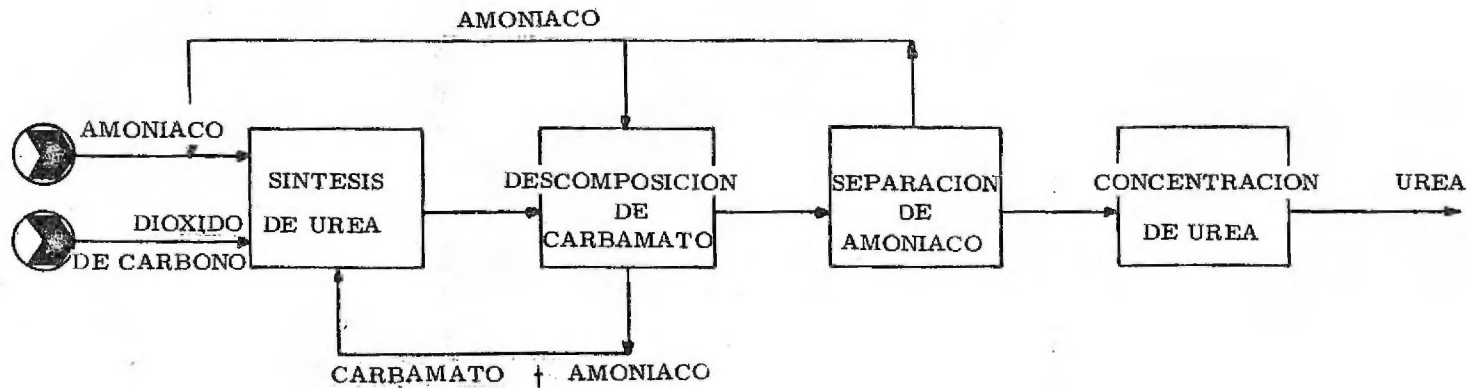


DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO SNAM PARA LA OBTENCION DE UREA

## FENOL

GENERALIDADES. - El fenol se obtiene de dos formas principales que son: 1) métodos sintéticos (96%) y métodos naturales (4%). De los métodos sintéticos el 43% se produce por medio de la ruta del cumeno y la cantidad de fenol producida por métodos naturales continuará siendo relativamente pequeña. Se espera un crecimiento en el consumo de fenol de un 5% anual durante los próximos tres años.

El fenol vía sintética se obtiene principalmente por medio de los siguientes métodos: cumeno (43%), Raschig (19%), clorobenceno (clorinación, 18%), sulfonación (16%) y otros (4%).

El consumo del fenol se divide en nueve aplicaciones principales: resinas fenólicas, bisfenol A, fenoles alquilados, caprolactama, ácido adípico, refinación del petróleo, plastificantes, ácidos 2,4, D pentaclorofenol y varios.

Las resinas fenólicas han dominado por años el mercado del fenol y lo seguirán haciendo ya que su consumo es el 50% del consumo total de fenol. Estas resinas se utilizan en materiales moldeados como son accesorios eléctricos tales como tableros, manijas de herramienta, tapones de botella, agitadores de lavadoras, accesorios para automóvil, teléfonos y varios.

También se utilizan como resinas adhesivas para laminado, aislación térmica, recubrimientos de madera, armazones moldeados y otros usos como adhesivos. Y como recubrimientos de protección, aunque tam-

bién tienen otros usos. En el campo de la electricidad se espera que continúe la expansión.

El negocio de la madera laminada representa el crecimiento más rápido de las resinas fenólicas. Las resinas fenólicas pueden acaparar todo el mercado de madera laminada y sus usos tienen un incremento más rápido que el de la industria de la construcción.

Las otras salidas, están incrementando a razón de un 6 a 7% promedio anual, el mercado de la resina fenólica.

El mercado del bisfenol A ha crecido rápidamente debido a su consumo en policarbonatos y resinas epoxi. Los policarbonatos tienen un volumen relativamente bajo pero se espera un rápido crecimiento. En el presente las resinas epoxi, se usan mucho en recubrimientos de cápsulas.

Otros derivados, los fenoles alquilados y específicamente el fenol nonil y fenol dodécil, se usan como aditivos en aceites, en productos químicos para hule y en plásticos; estos mercados también crecerán. Aunque también se utilizan en detergentes, este mercado disminuirá debido al uso de detergentes biodegradables.

La caprolactama también es un derivado ya que se obtiene del fenol. La caprolactama es un monómero para el nylon 6 y como este mercado está aumentando rápidamente, el consumo de fenol se ve afectado positivamente por ello, aunque con un crecimiento muy bajo debido a que la ruta más económica para obtener caprolactama es a partir del ciclohexano.

Dow y Monsanto han sido siempre los mayores productores de



fenol y continúan siéndolo. El número de productores se ha incrementado gradualmente y en los últimos ocho años este incremento ha sido de 10 a 12% anual.

ALGUNOS METODOS DE OBTENCION. - De acuerdo a los procesos antes mencionados, se tiene a continuación una descripción resumida de ellos:

1. - Proceso vía cumeno. - Este proceso tiene dos rutas distintas: 1) el cumeno se puede producir por la alquilación del benceno con propileno y 2) se puede producir fenol y acetona por oxidación del cumeno.

En el proceso (1), el benceno se mezcla con el propileno en un tanque agitador de alimentación, alimentándose esta carga al reactor. Se usa ácido fosfórico sólido como catalizador y se mantiene en lechos separados en el reactor. Como la reacción es exotérmica se provee una purificación adecuada de propano entre los lechos para un mejor control de temperaturas.

La corriente de salida del reactor pasa al depropanizador; la corriente de los fondos del depropanizador pasa a una columna de recuperación de benceno, donde el benceno que no reacciona sale por la parte superior. El producto del fondo de la columna de benceno (cumeno crudo) se purifica en una columna de recirculación para producir cumeno específicamente (arriba de 99.8%).

En el proceso (2) la oxidación se lleva a cabo en contactores

especiales diseñados para un mezclado óptimo de gas y líquido. La reacción se realiza a 260°F y a una presión cercana a la atmosférica. La corriente de salida del oxidador pasa a través de un condensador para recuperar el cumeno y otros orgánicos y después se carga a un tanque de adhesión. El hidroperóxido de cumeno se produce en el oxidador; este se descompone a fenol y acetona en el tanque de adhesión. Esta adhesión es causada por el contacto con el ácido sulfúrico diluido (10 a 15%) en un tanque de agitación a 130-150°F. La conversión del cumeno en la corriente de salida de la torre de lavado con agua es muy baja, 76% de cumeno, 14% de fenol únicamente y 8% de acetona. Esta mezcla se separa después en una serie de columnas de destilación convencionales. La acetona sale por arriba de la primera columna, el cumeno de la segunda y el alfa metil estireno de la tercera. El fenol que se produce sale por la cabeza de la cuarta columna, purificándose después por cristalización. La acetofenona que contiene pequeñas cantidades de brea y fenol, se saca del fondo de la columna y a veces requiere una purificación posterior de las sales.

Este método de obtención del cumeno tuvo mucha importancia como combustible de reserva para la gasolina de avión durante la Segunda Guerra Mundial.

Si se emplea aire como agente oxidante, podría separarse del  $\text{CO}_2$  por medio de un lavado con una solución de sosa cáustica.

Si se tiene cuidado de emplear cumeno purificado como alimentación, la velocidad de conversión promedio estará entre 3 y 13% por hora.

La velocidad más alta reportada hasta ahora es de 11 a 13% en peso de hidroperóxido de cumeno obtenido por oxidación del cumeno a 248°F en presencia de cobre metálico el cual es pretratado con ácido nítrico.

La velocidad de reacción obtenida en una oxidación comercial es entre 5 y 7%. Al principio de la reacción, la cantidad de hidroperóxido es casi cuantitativa, pero como también sucede la conversión del cumeno y otras reacciones laterales, se reduce la eficiencia en la formación del hidroperóxido. Para una gran magnitud esta baja en la eficiencia se puede atribuir a la descomposición del producto, el cual está catalizado con pequeñas cantidades de ácidos carboxílicos que se forman durante la reacción. Para compensar este efecto, la reacción se lleva a cabo en presencia de suficiente álcali para neutralizar ácidos como subproductos. Las condiciones óptimas se encontraron ser a un pH entre 8.5 y 10.5. La oxidación en fase acuosa puede controlarse a una alcalinidad apropiada con carbonato de sodio.

Se han propuesto numerosos catalizadores y promotores para acelerar la auto oxidación del cumeno. Existen cuatro categorías: 1) sales de metales pesados (son notables las sales solubles en aceite de manganeso, cobalto y cerio), 2) compuestos alcálinos orgánicos (aminas terciarias) e inorgánicos (carbonato de sodio), 3) metales pretratados (cobre, plata) y 4) agentes combinados (cloruro de sodio, sulfato de bario).

Las temperaturas de operación están comprendidas en un rango de 158° a 266°F. En especial, en los procesos donde se trabaje con catalizadores de sales de metales pesados, las temperaturas de operación se li

mitan a un rango de 158 a 185<sup>o</sup>F. Para procesos no catalíticos comerciales, las temperaturas son de 230 a 266<sup>o</sup>F. Tales temperaturas necesitan de una presión elevada que se puede mantener en fase líquida. El hidropéroxido crudo concentrado contiene impurezas, entre las cuales están el cumeno que no se remueve, acetofenona, metil fenil carbinol, fenol y alfa metil estireno. Estos subproductos no interfieren en la conversión del fe nol y la acetona.

El ácido sulfúrico es el único catalizador empleado comercialmente en la reacción de descomposición, aunque se han propuesto otros catalizadores como son los ácidos fosfórico y sulfónico, el sulfato de calcio y cobre, dióxido de azufre gaseoso, y azufre elemental ó fósforo.

Una de las ventajas de este proceso, es que no sólo produce fenol y acetona sino también pequeñas cantidades de acetofenona y alfa metil estireno.

La producción reportada para el fenol es de 85 a 90% y la de la acetona es aproximadamente la misma.

2.- Proceso Raschig.- Este proceso puede proceder de dos maneras: 1) el benceno se clorina a clorobenceno con una mezcla de aire - HCl y con un catalizador de cobre y fierro. La conversión es de 10 a 15% por paso, 2) el clorobenceno se hidroliza con vapor para producir fenol y HCl. El HCl se recircula para usarse en el primer proceso. La conversión en este paso es también de 10 a 15%.

Se han efectuado varias modificaciones al proceso original

para dar una mayor producción y utilizar de mejor manera el equipo. Se utilizan altas temperaturas y materiales especiales para reducir la corrosión.

En el primer paso, la oxíclorinación, el benceno reacciona con HCl y aire a  $300^{\circ}\text{C}$  con un catalizador. El monoclorobenceno producido se separa de otro benceno clorinado y del agua.

El clorobenceno se hidroliza a fenol en el segundo paso. El calentamiento de la corriente de alimentación es progresivo y va de  $90$  a  $500^{\circ}\text{C}$ , con un catalizador no específico dando HCl, fenol y clorobenceno. El ácido se separa y se manda al primer paso. El fenol clorobenceno producido se alimenta a una torre de destilación.

En el tercer paso se separan por destilación, el benceno, monoclorobenceno, diclorobenceno, fenol y la brea residual en pasos sucesivos. En esta cuarta columna, el benceno y sus derivados clorinados se recirculan a determinadas partes del sistema.

3.- Proceso de la Scientific Design Co.- Las últimas especificaciones hechas a este proceso que produce fenol a partir de la oxidación del benceno, se realizaron en el Instituto de Ingeniería Química en Manchester, Inglaterra.

En el proceso SD, la oxidación de los derivados del ciclohexano no es completa y en este caso no puede detallarse el mecanismo del catalizador, ni es regular el tipo de catalizador usado en la conversión del ciclohexanol a ciclohexanona.

La SD ha desarrollado su propio proceso de hidrogenación para convertir el benceno a ciclohexano antes de la oxidación. Pero en plantas donde el hidrógeno como subproducto pueda utilizarse posteriormente, la Compañía tiene la posibilidad de utilizar ciclohexano a bajo precio como portador de hidrógeno.

Los productores tienen por tanto la alternativa de: 1) comprar ciclohexano (con un costo semejante al del benceno) y convertirlo a fenol e hidrógeno (alrededor de 6 lb/100 lb. de fenol) ó 2) comprar el benceno y usar el H<sub>2</sub> recuperado para la producción de fenol en la hidrogenación del benceno para dar ciclohexano.

La SD convierte el benceno a fenol en seis pasos. La SD no da detalles específicos de las condiciones de los pasos. El benceno se hidrogena a ciclohexano. El ciclohexano se separa después del hidrógeno que no reacciona.

El ciclohexano enfriado se oxida con aire, dando una mezcla de ciclohexanol, ciclohexanona y ciclohexano sin reaccionar. El ciclohexano crudo se destila de la fracción de ciclohexanol/ciclohexanona. Esta fracción se deshidrogena después para dar fenol y una mezcla que resulta de la deshidrogenación la cual se separa en fenol y un residuo por medio de una destilación. El ciclohexano crudo se recircula para una oxidación.

El paso de deshidrogenación catalítica es el más difícil de completar y el menos detallado por la SD.

Dentro de los posibles catalizadores existe uno de níquel estabi-

lizado con metales alcalinos. Otra es a base de platino en carbono, pero la SD no ha publicado nada acerca de cual utiliza. La SD únicamente habla de un catalizador rugoso, de larga vida y que muestra una alta selectividad.

4.- **Proceso del clorobenceno (clorinación).**- Este proceso se lleva a cabo en tres pasos: 1) el benceno y el cloro reaccionan para dar monoclorobenceno, HCl y alrededor del 5% de policlorobencenos. 2) el monoclorobenceno se hidroliza con sosa para dar fenato de sodio y 3) el fenato se mezcla con HCl del primer paso para formar fenol y NaCl. El NaCl se electroliza después para dar NaOH adicional y cloro. La hidrólisis toma lugar a 4000 - 5000 psi y 700°F. En este proceso deben manejarse materiales corrosivos.

5.- **Proceso de sulfonación.**- Los cuatro pasos de este proceso son: 1) el benceno reacciona con ácido sulfúrico para formar ácido bencensulfónico, 2) el ácido bencensulfónico se convierte a bencensulfonato de sodio (NABS) por medio de una reacción con el sulfito de sodio, 3) la fusión cáustica del bencensulfonato de sodio produce fenato de sodio y 4) el fenato de sodio se acidula con dióxido de azufre (y una pequeña cantidad de ácido sulfúrico) para dar fenol. La purificación del fenol se hace en una serie de tres columnas. Se producen grandes cantidades de sulfito de sodio y sulfato de sodio como subproductos, y deben usarse materiales especiales de construcción para combatir la corrosión.

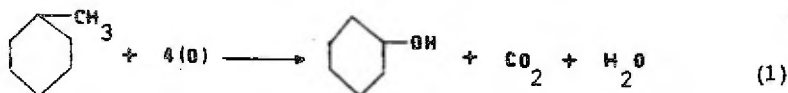
6.- El proceso Dow produce fenol a partir del tolueno y dadas algunas características se describirá con mayor detalle.

GENERALIDADES DEL PROCESO. - En este proceso el producto intermediario de la oxidación es el ácido benzoico.

El tolueno es la corriente primaria más abundante y la más barata de aromáticos. Esto ha estimulado el trabajo de investigación para nuevos procesos que usen este compuesto como materia prima principal.

El nuevo proceso Dow, convierte el tolueno a fenol vía ácido benzoico por medio de una oxidación catalítica en dos pasos. Sólo se requieren aire y agua como químicos en el proceso.

La conversión del tolueno a fenol puede considerarse como una oxidación completa del grupo metilo para formar  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .



Los intermediarios estables, los cuales representan los sucesivos pasos de oxidación, son: alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico. Este último es el compuesto más estable y es el principal producto que se obtiene cuando el tolueno se oxida con una variedad considerable de agentes oxidantes. En el reactor también está presente como líquido el benzoato de bencilo que se forma por la esterificación del ácido benzoico con alcohol bencílico.

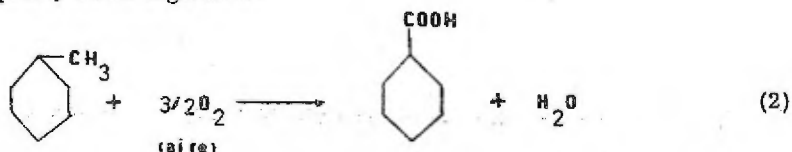
Se han identificado también un número determinado de hidrocarburos, junto con los compuestos mencionados anteriormente.

Todos estos compuestos son producto de series de reacciones de radicales libres.

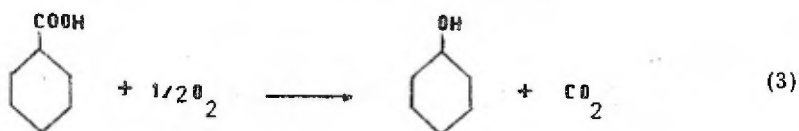


La mayoría de estos compuestos se recirculan al reactor y se hidrolizan eventualmente oxidándose a ácido benzoico o a  $\text{CO}_2$ , ácido fórmico y ácido acético.

La reacción neta para la producción del ácido benzoico en el primer paso, es la siguiente:

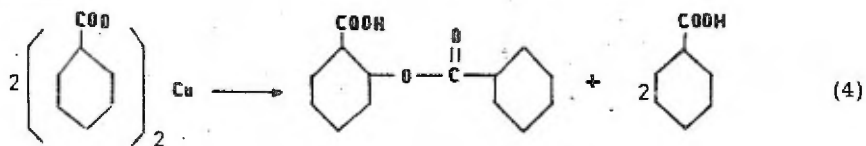


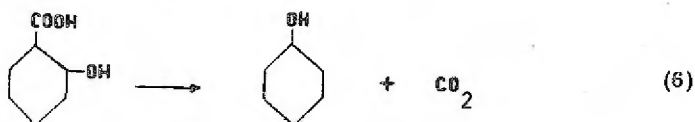
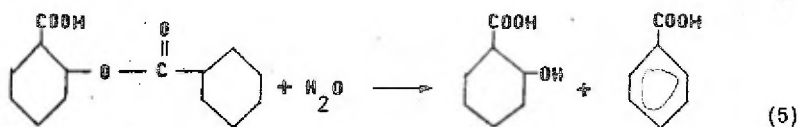
Esta oxidación se lleva a cabo en fase líquida a una temperatura de 130 a  $140^\circ\text{C}$ , en presencia de un catalizador de una sal soluble de cobalto. La oxidación de ácido benzoico a fenol y  $\text{CO}_2$  es



y se completa durante el segundo paso del proceso. La mayoría del ácido benzoico se usa como reactante y medio solvente.

El benzoato cúprico está considerado como el principal reactante, el cual se descompone térmicamente para producir los precursores del fenol (4).



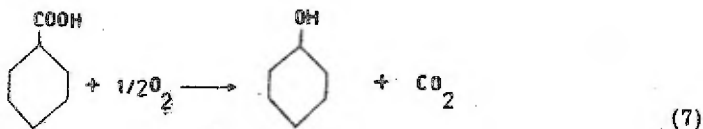


En presencia de vapor, el ácido benzoil salicílico, se hidroliza para dar los ácidos benzoico y salicílico (5). Este último se descarboxila muy rápidamente en este medio de la reacción para dar fenol y  $\text{CO}_2$  (6). El tiempo de vida media para esta reacción se mide en segundos.

Cuando se burbujea aire a través de la solución de ácido benzoico conteniendo sales reducidas de cobre, el benzoato cúprico se regenera rápidamente.

El cobre metálico también se oxida en estas condiciones de reacción. Cuando se introduce agua simultáneamente con el aire, el producto principal de la reacción es fenol libre.

Esta reacción (7) muestra la suma de todas las reacciones previas.



La diferencia entre los puntos de ebullición del producto y las materias primas resulta ventajosa al igual que la alta temperatura de reacción para poder remover el fenol de la zona de reacción por destilación.

Existe una alternativa en el mecanismo de reacción en donde la descarboxilación del ácido benzoil salicílico es antes de la hidrólisis. En este caso, el benzoato de fenilo podría ser un intermediario y este éster podría ser el principal producto de reacción, si se llevar a cabo en ausencia de agua.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- Primeramente el tolueno reacciona con el aire, en fase líquida en el oxidador de tolueno. Los vapores contenidos en la corriente de  $N_2$  se condensan y la parte líquida se manda al decantador. La fase orgánica, principalmente el tolueno, regresa directamente al reactor. La fase líquida que contiene ácido acético y fórmico se remueve de las corrientes del proceso en este momento. Los gases no condensables, principalmente nitrógeno, pasan a través de un absorbedor de carbón para eliminar los residuos de tolueno, los que se recirculan antes de salir a la atmósfera.

Cuando la concentración del ácido benzoico alcanza el grado deseado, se alimenta una corriente líquida a la columna de separación. La fracción con bajo punto de ebullición, principalmente tolueno, benzaldehido, y alcohol bencílico, se saca por la cabeza y se recircula al oxidador de to-

lueno. Los compuestos intermediarios en la oxidación pueden separarse en este paso si se desea. La fracción no volátil se alimenta en el final de la columna donde se recircula al oxidador de tolueno o se procesa posteriormente para separar los compuestos de alto punto de ebullición si se desea. La mayoría del ácido benzoico se pasa directamente de un calentador al oxidador de ácido benzoico. El ácido líquido contiene una cierta cantidad de catalizador de sales de cobre solubles en ácido benzoico y algunos promotores catalíticos. En el fondo del oxidador el aire y el vapor están dispersos en el líquido.

Los vapores del oxidador, los cuales contienen al fenol, se mandan a la columna de agotamiento. El tolueno rompe el azeótropo fenol-agua y se condensa con el agua en el decantador. Los gases no condensables se mandan a los absorbedores de carbón antes de liberarlos.

Después una corriente rica en fenol se manda a la columna de agotamiento para eliminar los compuestos con bajo punto de ebullición que aún permanezcan, y por último el fenol pasa a la columna para su destilación final.

Los productos de alto punto de ebullición que se acumulan en el oxidador, se remueven por medio de un proceso de extracción selectiva líquida. El solvente que se usa es agua. Una corriente lateral se manda a las unidades de mezclado para procesarse. El ácido benzoico, el catalizador y los promotores se extraen en fase acuosa y se recirculan al reactor. Los compuestos de alto punto de ebullición se descargan como un líquido vis

COSO.

VENTAJAS DEL PROCESO. - Como las reacciones que se derivan del ácido benzoico y del fenol por la oxidación catalítica del tolueno no son generales, es posible obtener una gran variedad de compuestos sustituidos con los compuestos correspondientes derivados del tolueno.

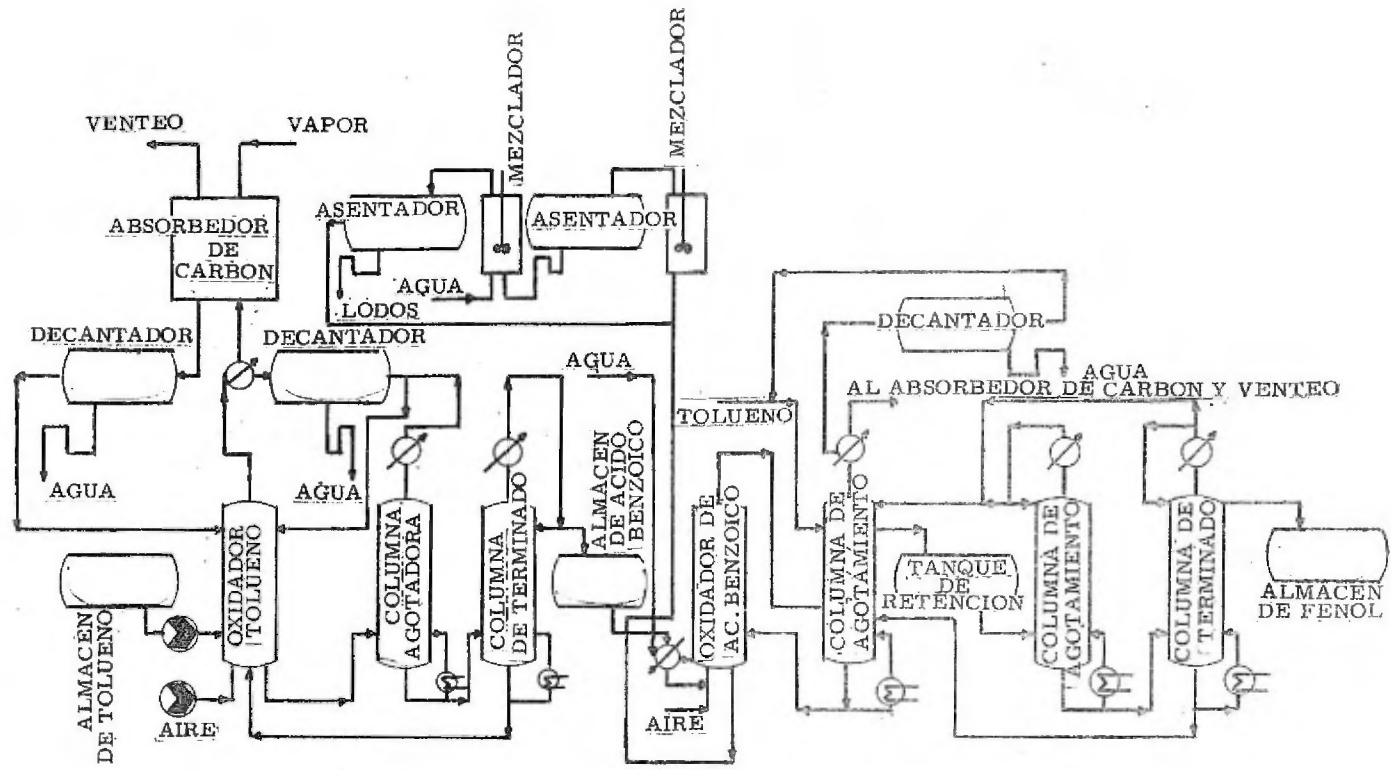


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DOW PARA LA OBTENCION DE FENOL

## MELAMINA

GENERALIDADES. - J. Liebig en 1834 descubrió la melamina, que años más tarde se reconoció como la triamida del ácido cianúrico.

Y sólo después de cien años, en 1935, se descubrió que los productos condensados de la melamina y del formaldehído podían ser tratados para dar resinas. Con este descubrimiento la melamina cambió de un producto de laboratorio a un producto técnico con una producción en gran escala.

Hoy en día la melamina es un material básico importante para la industria plástica. El incremento de la producción ha sido de un 10% anual durante los últimos diez años.

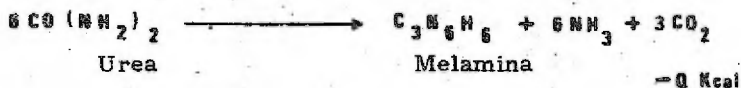
La melamina se ha convertido en una materia prima muy importante para piezas moldeadas, resinas, adhesivos y barnices.

ALGUNOS METODOS DE OBTENCION. - Existen varios procesos para la obtención de la melamina. Se verán a continuación algunos de ellos describiéndose las características propias de cada uno.

1.- Proceso de recirculación total.- En este proceso se obtiene la melamina directamente de la urea, en gran escala y a un bajo costo que se hace posible por el crecimiento de la industria del amoníaco que abarata el precio de la urea en grandes cantidades. El principio de este proceso fue llevado a cabo por la Nissan Chemical en 1964.

Esta síntesis de melamina es una reacción endotérmica de la

urea.



La mayor parte de la urea se comprime a 100 Kg/cm<sup>2</sup> y pasa a una torre de lavado a alta presión, absorbiéndose después la melamina que contiene el gas que sale del reactor de la síntesis, y alimentándose a otro reactor. El amoníaco líquido se comprime a unos 100 Kg/cm<sup>2</sup> y se vaporiza a 400°C en el precalentador, alimentándose después al reactor antes mencionado. La reacción se lleva a cabo a 400°C y 100 Kg/cm<sup>2</sup> y la urea se descompone en una solución acuosa de melamina.

La melamina gaseosa que se desprende de la solución de melamina por la parte superior del reactor, entra a la torre de alta presión de lavado y después de lavada se regresa junto con la urea alimentada a la planta a 200°C y 100 Kg/cm<sup>2</sup>. La melamina a la salida del segundo reactor se enfría en un apagador con la solución acuosa de amoníaco. Esta solución, después de separar parte del amoníaco a la presión atmosférica en el separador de amoníaco se filtra y pasa al cristizador donde se separa el amoníaco restante y la melamina se cristaliza a la salida.

El amoníaco gaseoso que se separa se recupera en el absorbedor de amoníaco, se licúa y se purifica por destilación, recirculándose



como amoniaco líquido.

Este proceso se caracteriza porque produce melamina de alta pureza, arriba de un 90% sin ningún proceso especial de purificación. La melamina es un cristal blanco.

Ya que el proceso se realiza en fase líquida, y la síntesis requiere una presión alta, no es necesario purificar la melamina. Los costos de mantenimiento son bajos debido a que no se utiliza catalizador y el equipo diseñado especialmente para prevenir la corrosión.

Las características de las materias primas son las siguientes: La urea requerida tiene  $140^{\circ}\text{C}$  y  $1.5 \text{ Kg/cm}^2$  con una composición del 99% en peso y un 0.3% en peso de humedad.

El amoniaco líquido está a  $40^{\circ}\text{C}$  y  $16 \text{ Kg/cm}^2$  con una composición del 99% en peso, con 0.1% en peso de humedad, 10 ppm de aceite y 0.1% en peso de  $\text{CO}_2$ .

El vapor saturado debe estar en un rango de 12 a  $20 \text{ Kg/cm}^2$  y el agua requerida a temperatura ambiente y a  $2 \text{ Kg/cm}^2$ .

2. - Proceso D.S.M. - Este proceso tiene como característica el uso de un reactor a baja presión. Fue desarrollado por la Dutch State Mines. El reactor es de lecho fluidizado, en el cual la urea se convierte a melamina. Solo se requiere una unidad ya que el reactor maneja capacidades arriba de 100 ton/día. El medio fluidizante es el amoniaco y existe una cantidad extra de agua fuera de la unidad que sirve para mejorar la eficiencia de la reacción.

Los ingenieros de la DSM comprobaron que no entraba al reac

tor, agua de otras corrientes del proceso. El 1% extra de agua produce una baja de 4 a 5% en la eficiencia de la reacción.

No es posible formar una solución de melamina a presiones más bajas de 74 psi. El catalizador usado es un compuesto de alúmina finamente dividido (cerca de  $80\mu$ ).

La mezcla de amoníaco,  $\text{CO}_2$  y melamina que sale como vapor de la parte superior del reactor va a un disolvedor donde la melamina y parte de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  forman la corriente principal de licor. La temperatura del disolvedor es de  $266^\circ\text{F}$  y se controla por un precalentador. De la centrífuga sale una solución de carbamato. La melamina sin purificar de los fondos del disolvedor pasa por los filtros, después se cristaliza y se separa. La mezcla pasa por los filtros, después se separa por arriba del disolvedor y entra a la torre de amoníaco para recuperar el amoníaco y la solución concentrada de carbamato.

El proceso de filtración y cristalización que se realiza en tres pasos es similar al usado en el proceso anteriormente visto. Se obtienen también cristales de melamina de alta pureza.

Del fondo se obtiene una solución de carbamato que se manda a las unidades de concentración de carbamato.

Resulta más económico mandar directamente la solución de carbamato a la planta de urea. Aquí la concentración de carbamato se lleva a cabo en una columna de destilación de vapor. Los costos finales de producción dependen de los costos de la materia prima principalente.

3.- Proceso de la dicianamida. Este proceso fue el usado primeramente para la obtención de melamina. La síntesis es más elaborada que otros. La cal y el coque de carburo de calcio se producen en un horno eléctrico. El carburo se convierte a cianamida de calcio por medio del nitrógeno en otro horno eléctrico. La cianamida de calcio se disuelve en agua y el calcio se precipita por medio del dióxido de carbono. Después de filtrar el carbonato de calcio queda una solución de cianamida. Esta solución se evapora. La cianamida en solución se dimeriza calentando a dicianamida que se recupera al final.

Este proceso requiere alta presión. La dicianamida se calienta de manera batch con una presión de amoníaco de 80 a 150 atm. de 200 a 300°C. En estas condiciones la dicianamida se convierte a melamina.

La pureza de esta melamina no es suficiente para algunos usos. Para una purificación posterior la melamina se recrystaliza con agua. Como la solubilidad de la melamina en el agua hirviendo no es muy alta, éste es un proceso lento. Las impurezas se eliminan con NaOH y filtrando la solución en caliente. La melamina pura se cristaliza de la solución caliente por enfriamiento. Los cristales se centrifugan, se lavan con agua, se secan y se empacan.

4.- El proceso para la obtención de la melamina usado por la Oesterreichische Stickstoffwerke Aktien, es el siguiente:

GENERALIDADES DEL PROCESO. - En este proceso la síntesis de la melamina se lleva a cabo en fase gaseosa a presión atmosférica; no existen problemas de corrosión se obtiene melamina de alta pureza sin recristalización y no resulta caro por la durabilidad del catalizador.

Esta nueva síntesis procede en dos pasos. En el primero la urea se convierte en una mezcla gaseosa de ácido isocianico y amoníaco. Esta mezcla en un segundo paso se convierte en vapor de melamina y  $\text{CO}_2$ , el amoníaco permanece inerte.

Para obtener una cantidad grande de productos la urea debe calentarse rápidamente a la temperatura necesaria de  $350^\circ\text{C}$ , porque de otro modo se forman reacciones laterales que dan productos como el ácido cianúrico.

La formación de la melamina a partir del ácido isocianico es una reacción exotérmica, con alrededor de 1 100 Kcal/Kg melamina.

La reacción se efectúa con un catalizador sólido; entre estos catalizadores tenemos, sílica gel, alúmina gel, fosfato de boro y muchos otros.

La melamina formada se evapora del catalizador y se remueve del reactor junto con el amoníaco y el  $\text{CO}_2$ . La melamina sólida se obtiene apagando la reacción en fase gaseosa. La suspensión de melamina en el amoníaco líquido que se forma, se centrifuga y recircula al apagador. La melamina se lava con agua y se seca. El porcentaje de melamina que se obtiene de la urea es de un 85 a 90%.

DESCRIPCION DEL PROCESO. - Se efectúa introduciendo urea en un lecho fluidizado de sólidos inertes a  $350^{\circ}\text{C}$  con amoniaco adicional que se hace pasar por un orificio en el fondo del lecho. El calor de reacción necesario se suministra calentando externamente.

La temperatura de la pared del tanque de descomposición no deberá ser alta, porque puede ocurrir una nitración en la parte interna de la pared con el amoniaco.

Si el calor de reacción es el apropiado, la reacción procede de una manera casi estequiométrica. Y si no es el requerido puede producirse un enfriamiento local en el lecho; y se suceden reacciones laterales como la formación de ácido cianúrico que toma lugar a temperaturas más bajas de  $260$  a  $270^{\circ}\text{C}$ .

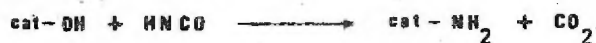
La formación óptima de melamina a partir del ácido isociánico es entre  $400$  y  $430^{\circ}\text{C}$ . El vapor que viene del tanque de descomposición se enfría a  $320^{\circ}\text{C}$  y el calor de reacción de formación de la melamina se absorbe por los gases de reacción que se calientan a  $400$  o  $430^{\circ}\text{C}$ .

Si la temperatura de reacción decrece, la cantidad de melamina se reduce.

La temperatura en el catalizador se ajusta variando la concentración de ácido isociánico en el gas alimentado.

La formación de melamina utiliza varias sustancias como catalizador, y una propiedad común a todas ellas es que la superficie está cubierta con grupos hidroxilos.

La formación de la melamina es como sigue:



La cianamida formada se trimeriza en melamina la cual se vaporiza.

Los gases de reacción a la salida del reactor contienen amoníaco,  $\text{CO}_2$ , melamina y ácido isocianico sin reaccionar.

Para separar la melamina de esta mezcla, se recircula una corriente de agua saturada con amoníaco,  $\text{CO}_2$  y melamina.

Como la melamina tiene poca solubilidad en el agua, se forma una suspensión. Parte de esta suspensión se saca continuamente y se manda a una centrífuga, donde la melamina se separa y se lava con agua, se seca y se empaqa.

El ácido isocianico que no reacciona se hidroliza parcialmente en  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  y otra parte reacciona con el amoníaco vía cianato de amonio para formar urea.

Si el vapor de agua caliente está en contacto con melamina gaseosa por mucho tiempo, parte de la melamina se hidroliza, (amelina y amelida). Estas sustancias pueden contaminar el producto, el cual requiere purificación por recristalización de soluciones alcalinas.

La mezcla gaseosa que viene del apagador se usa para varios procesos, en los cuales sólo se recupera el amoníaco, como son la producción de varias sales de amonio o fertilizantes, aunque una gran can-

tividad de subproductos podría no resultar favorable económicamente, porque sería necesario usar una cantidad equivalente de amoníaco fresco para la planta de melamina.

Luego, la melamina en forma gaseosa que sale del apagador con vapor de agua a 70°C se enfría a 25 o 30° y la mayoría del agua se condensa y se satura con el NH<sub>3</sub>. Esta corriente de amoníaco se recircula a contracorriente con el gas en 2 columnas empacadas en donde se absorbe el CO<sub>2</sub>.

El amoníaco con un menor contenido de agua sale por la parte superior de la segunda columna. Se comprime a la presión requerida en la planta de melamina y se enfría en un cambiador de calor. El amoníaco gaseoso seco se recircula a la planta de melamina y el condensado se regresa para absorberse con el CO<sub>2</sub>.

El producto de esta separación es una solución concentrada de carbonato de amonio, con un exceso de NH<sub>3</sub>. Esta solución se puede usar como: a) neutralizador de la reacción para producir amonio y sales de amonio, b) para convertir yeso en sulfato de amonio y carbonato de calcio. c) para convertir el nitrato de calcio en nitrato de amonio y carbonato de calcio, d) para producir urea, e) para producir amoníaco puro. La opción para utilizar estos pasos depende de las condiciones locales.

**VENTAJAS DEL PROCESO.** - No existen problemas de corrosión en la planta de melamina. Todas las partes que están en contacto con el

producto final, son hechas de acero inoxidable, aluminio, o plástico para prevenir la contaminación. El tanque para la descomposición de urea está hecho de un acero inoxidable especial.

Como existe cierto peligro en algunos lugares de la pared del reactor por nitración del amoníaco, la superficie de la pared es tratada para prevenir esto.

La melamina que se obtiene como producto final es muy fina, el tamaño de la partícula es de 5 a 10  $\mu$ . Como el producto no se recristaliza de soluciones de NaOH, está libre de álcalis.

La cantidad de melamina que se obtiene a partir de la urea es alrededor de 85 a 90% en este nuevo proceso, dependiendo del contenido de urea en la alimentación así como de la recirculación de amoníaco. Una parte de la urea se encuentra en la solución que se obtiene del apagador y de la cual se puede recuperar. El resto de la urea se hidroliza a  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ . No existen pérdidas de  $\text{N}_2$  en el proceso.

La planta puede manejarse automáticamente, excepto para empacar y almacenar el producto se necesitaría trabajo de supervisión.

Los costos de equipo de la planta de melamina son bajos comparados con otros procesos.



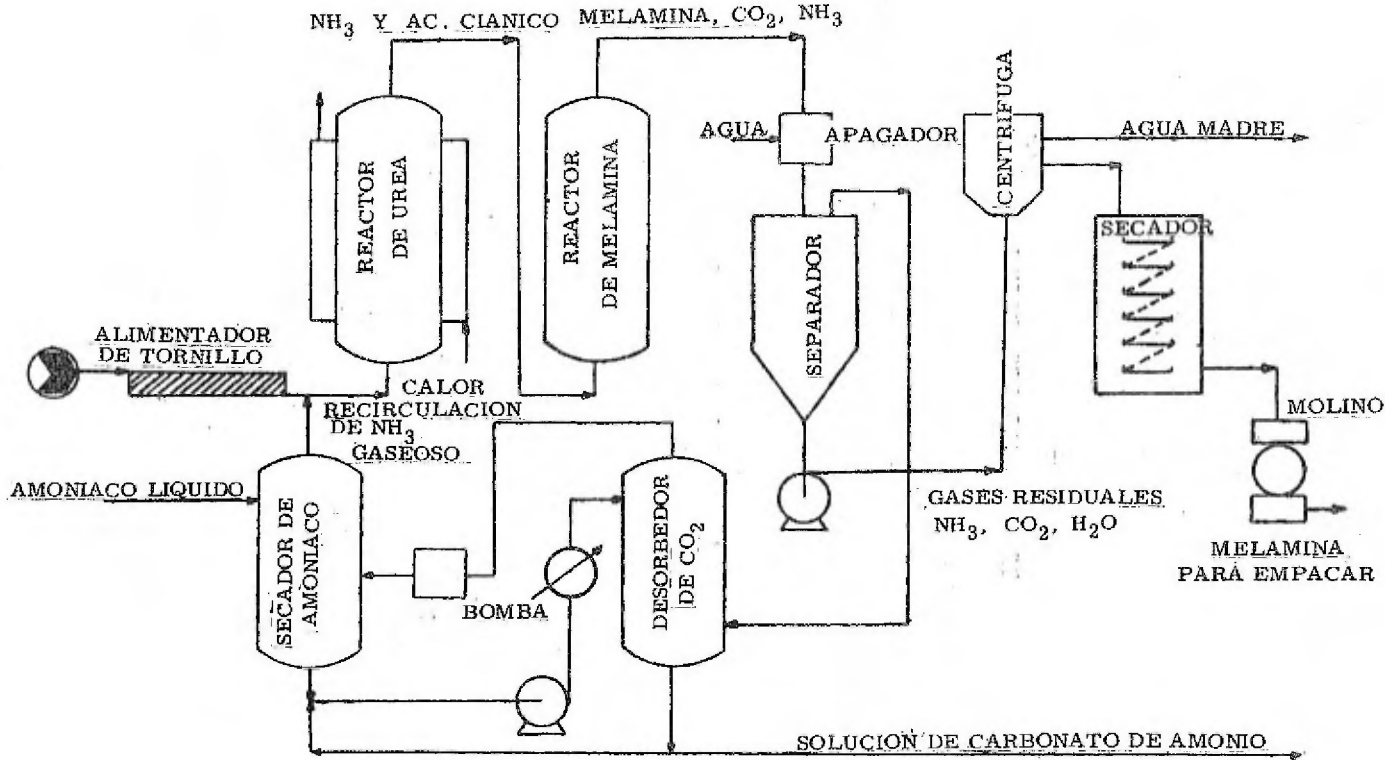


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO OSW PARA LA OBTENCION DE MELAMINA

## CAPROLACTAMA

GENERALIDADES. - La caprolactama cuyo nombre químico es 2, oxohexametilenimina, se usa principalmente en la producción del nylon 6. Aunque también se utiliza como resina, como un agente de enlazamiento en el curado de poliuretano y como un material base para la obtención de lisina sintética, aunque de una manera limitada. Es por esto que la producción de la caprolactama está fuertemente vinculada al consumo de nylon 6.

Las poliamidas (nylon 6 y nylon 66) son todavía las principales fibras sintéticas, aunque durante los últimos años han perdido progresivamente ventajas establecidas ante la fuerte producción de las nuevas acrílicas y poliésteres. Durante el período de 1959 - 1968, la producción mundial de poliamidas se redujo de un 60% a un 40% del mercado total de sintéticas. En los años siguientes el crecimiento de producción del nylon se ha mantenido constante.

El método convencional para la síntesis de caprolactama fué desarrollado en Alemania en 1940.

Para el desarrollo de este proceso, existen algunos pasos que lo hacen de cierta complejidad, como: la dificultad de remover el fenol, la oxidación a ciclohexanona, la introducción del nitrógeno por oximación y el rearreglo de la oxima a lactama.

Estas operaciones necesitan como materias primas: hidrógeno, amoníaco, dióxido de carbono, dióxido de azufre y oleum. Además a

cada reacción sigue una purificación química, con lo que los costos de producción se elevan y deben por tanto implantarse nuevas tecnologías para abtir estos costos y obtener una caprolactama de buena calidad.

En los años anteriores, el desarrollo del proceso y la actividad de ingeniería en la manufactura comercial de la caprolactama, se ha investigado sobremanera; lo que ha dado como resultado un mejoramiento en la cantidad y calidad del producto. Los estudios recientes están encaminados a eliminar o reducir la producción de sulfato de amonio, sin afectar los costos de producción actuales.

#### ALGUNOS METODOS DE OBTENCION. -

1. - Proceso tradicional. - Este proceso utiliza fenol como materia prima principal. Este se convierte a ciclohexanona en una reacción en dos pasos, donde el fenol es primeramente hidrogenado catalíticamente a ciclohexanol y después el ciclohexanol por deshidrogenación pasa a ciclohexanona. El fenol se hidrogena a  $150^{\circ}\text{C}$  con un catalizador de níquel. El ciclohexanol crudo se purifica por destilación y se deshidrogena a una alta temperatura cercana a  $450^{\circ}\text{C}$ , en presencia de un catalizador de zinc.

La ciclohexanona se destila separándose en subproductos y ciclohexanol sin reaccionar. La oxima de ciclohexanona se produce condensando la ciclohexanona de alta pureza con sulfato de hidroxilamina en presencia de amoniaco.

Esta reacción se lleva a cabo a  $85^{\circ}\text{C}$  y manteniendo un pH de 7

con amoniaco. Del reactor se saca una corriente de producto a un decantado donde se forman dos fases. La fase orgánica contiene la oxima producida que se decanta del lecho de sulfato de amonio y se manda al siguiente paso. La fase inorgánica se pasa a una unidad de recuperación de sulfato de amonio.

Esta reacción se lleva a cabo en presencia de oleum y necesita cerca de 2 Kg. de ácido sulfúrico por Kg. de oxima. En óptimas condiciones la cantidad es siempre cuantitativa y la calidad de la caprolactama es excelente.

La caprolactama cruda se recupera por neutralización del ácido sulfúrico con amoniaco y con varios tratamientos químicos y físicos para obtener la pureza requerida.

El sulfato de amonio como subproducto se separa por decantación y se manda a la unidad de recuperación, en donde el agua se evapora por vacío y se cristaliza el sulfato de amonio. Esta sal se utiliza como fertilizante. El sulfato de hidroxilamina que se usa para producir la ciclohexanona, se obtiene de acuerdo al proceso Raschig. Las materias primas son, dióxido de azufre, amoniaco, dióxido de carbono y agua.

Para producir el nitrato de amonio, el amoniaco se oxida con un catalizador a una mezcla de NO y NO<sub>2</sub>. Estos gases se enfrían y absorben en una solución de carbonato de amonio. Durante la absorción, el CO<sub>2</sub> se libera y se produce el nitrato de amonio.

El disulfonato de hidroxilamina se produce adsorbiendo el dió

xido de azufre en nitrato de amonio.

Después el disulfonato se hidroliza para dar el sulfonato de hidroxilamina.

En el proceso convencional, la producción total de sulfato de amonio es de 5 Kg/Kg de caprolactama.

2. - Proceso Allied. - Este proceso opera desde 1954, y trabaja con fenol como materia prima de acuerdo a la Allied Chemical Corp.

El fenol se hidrogena directamente a ciclohexanona y pequeñas cantidades de ciclohexanol. La reacción se lleva a cabo en una serie de reactores con catalizadores de paladio en carbón. La corriente de salida del reactor, después de filtrarse para recuperar el catalizador, se destila para remover el fenol sin convertir, el cual se recircula al reactor. La mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol se separa por destilación, y la ciclohexanona queda ya lista para convertirse a oxima según el proceso tradicional.

Después la caprolactama cruda se separa por neutralización con amoniaco y con tratamientos de purificación.

Este método emplea un proceso de cristalización de soluciones acuosas de lactama.

Los cristales del monómero se funden, se secan en un secador flash y se laminan. El producto final es una fibra de alta calidad. Al mismo tiempo se producen 4.6 Kg. de sulfato de amonio/Kg. de caprolactama.

3. - Proceso Toyo Rayón. - Esta compañía ha desarrollado la nitrosación

de ciclohexano a ciclohexanoneoxima en un paso a escala industrial. Este proceso después de 10 años operó en una planta comercial.

La reacción fotoquímica total consiste en la conversión de ciclohexano a una oxima de hidrocioruro de ciclohexanona.

La oxima se convierte directamente a caprolactama con la evolución del HCl gaseoso por medio del rearreglo de Beckman en presencia de oleum. El HCl obtenido en este paso se recupera y se recircula al generador de cloruro de nitrosilo.

El cloruro de nitrosilo requerido por la reacción se obtiene como sigue: el amoníaco se quema al aire para producir óxidos de  $N_2$ . Los óxidos de nitrógeno se absorben en ácido sulfúrico para formar ácido nitrosil sulfúrico. El HCl reacciona con el ácido nitrosil sulfúrico para producir cloruro de nitrosilo.

La recirculación de ácido sulfúrico y HCl, permite la nitración del compuesto sin un consumo y producción de sulfato de amonio considerables. El oleum empleado corresponde a una producción final de 2.3 Kg. de sulfato de amonio/ Kg. de caprolactama.

En comparación con el proceso tradicional, todos los pasos intermedios entre la entrada de material y la formación de la oxima, se han eliminado y la producción de subproductos se redujo a un 50%.

4. - Proceso Du Pont. - En este proceso el nitrógeno actúa por la nitración directa del ciclohexano a nitrociclohexano.

La reacción se realiza con ácido nítrico o dióxido de nitrógeno.

Se obtienen cantidades considerables de producto y la nitrociclohexanona se recupera por un lavado cáustico y destilación. Después se hidrogena catalíticamente para dar la oxima de ciclohexanona. En este paso se producen varios subproductos y la oxima pasa por una extracción del solvente antes de seguir con el proceso convencional para la caprolactama. No se han instalado plantas comerciales con este proceso.

5.- Proceso Techni - Chem. - Una ventaja de este proceso es que no se produce sulfato de amonio o algunos otros subproductos que no pueden ser recirculados fácilmente.

El proceso es a partir de la ciclohexanona, la cual se nitra con ácido nítrico concentrado y anhídrido acético. Después pasa de un enol intermediario a 2 nitrociclohexanona. El ácido acético producido puede convertirse a anhídrido por pirólisis y recircularse al principio del proceso.

La 2 nitrociclohexanona se divide en una base acuosa y se reduce con hidrógeno a una presión moderada. El producto de  $nC_6$  en cadena recta forma el ácido 6 amino caproico, el cual se cicla térmicamente con una solución acuosa a caprolactama. En este proceso la caprolactama requiere una mínima purificación.

6.- Procesos del butadieno vía Diels Alder. - Estos procesos basados en el butadieno, son aplicables a pequeñas plantas.

Uno de estos procesos está basado en la reacción del butadieno con nitroetileno para dar 4 nitrociclohexano que puede reducirse a ciclohexanoneoxima y posteriormente a caprolactama. El nitrociclohexano se

hidrogena a ciclohexanoneoxima con paladio.

En estudios realizados en una planta piloto indicaron que al utilizar la catálisis Diels-Alder se maximiza la cantidad producida y se reduce la severidad de las condiciones de reacción.

La economía de estos procesos será provechosa si se utilizan materias primas semipurificadas, por ejemplo: corrientes de refinación ricas en butadieno.

7.- Todos los procesos tratados anteriormente se llevan a cabo en dos pasos esenciales: la introducción del nitrógeno en la molécula orgánica y el reacomodo de la oxima de acuerdo a la reacción de Beckman. El proceso SNIA realiza esto en un sólo paso. Por lo que se describe con más detalle a más de otras ventajas.

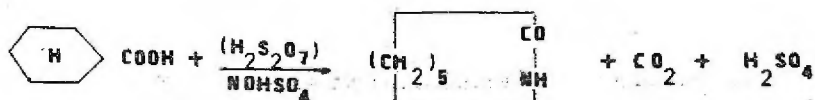
GENERALIDADES DEL PROCESO. - Los primeros estudios para el rearrreglo de la oxima de ciclohexanona sin usar ácido mineral, se hicieron en 1944. Este rearrreglo consistía en una deshidratación en fase vapor. Parecía también posible reducir el consumo de azufre, empleando  $\text{SO}_3$  libre en lugar de ácido sulfúrico. El proceso SNIA hacía posible este consumo. En recientes trabajos sobre la alimentación se ha reducido el paso de nitración y de derivados deshidratados del ácido ciclohexano carboxílico (como cetonas y anhídridos). La reducción del sulfato de amonio debería ser del 50%.

Se ha instalado una planta piloto para desarrollar este proce-



so de manera que se elimine el sulfato de amonio producido "involuntariamente".

El proceso SNIA se basa en la posibilidad de producir caprolactama directamente de la reacción del ácido ciclohexano carboxílico con el ácido nitrosil sulfúrico en presencia de oleum. La reacción:



Esta reacción fué desarrollada en 1960 y se aplica a todos los ciclohexilos con fórmula general:



donde X puede ser un grupo arilo, alkilo, cicloalkilo, alcoxilo e hidroxilo. Se pueden emplear el ácido nitrosil sulfúrico, cloruro de nitrosilo,  $\text{N}_2\text{O}_3$  y nitrato de sodio en ácido sulfúrico como agentes nitrantes.

DESCRIPCION DEL PROCESO. - El proceso comercial, desarrollado en el laboratorio por la SNIA emplea ácido ciclohexano carboxílico y ácido nitrosil sulfúrico. El primero se prepara en dos pasos a partir del tolueno y el otro en un paso por la combustión al aire libre del amoníaco.

El tolueno se convierte primero en ácido benzoico por oxida-

ción con aire; la reacción se lleva a cabo en fase líquida, con una sal de cobalto como catalizador, a una temperatura de 160 - 170°C y de 8 a 10 atm. de presión. Se usa un reactor continuo sencillo. La conversión es del 30% y la cantidad obtenida de un 92% de la teórica.

La salida gaseosa del reactor, conteniendo principalmente nitrógeno con pequeñas cantidades de  $O_2$ ,  $CO_2$  y  $CO$  se enfría de 7 a 8°C para recuperar el tolueno, que se condensa, decanta y se recircula al reactor. Un absorbedor con carbón activado quita las últimas trazas de hidrocarburos antes de que el gas sea venteado a la atmósfera.

La corriente líquida del reactor contiene ácido benzoico, cerca del 30%, productos intermediarios, subproductos y el tolueno junto con el catalizador de cobalto.

Parte del tolueno se separa por destilación flash y la solución concentrada se alimenta a la columna de rectificación principal. Este tolueno obtenido en la parte superior se recircula al reactor junto con la corriente principal de tolueno. El ácido benzoico que se obtiene como vapor en una corriente lateral se saca de un determinado plato con una alta pureza (99%). Los demás productos calientes se sacan por el fondo de la columna, contienen sales de cobalto que después se recuperan y recirculan al reactor con el catalizador fresco. El ácido benzoico es adecuado para la hidrogenación sin tener ningún tratamiento de purificación.

La conversión total del tolueno a ácido benzoico es cerca del 90%. La hidrogenación del ácido benzoico a ácido ciclohexano carboxílico

se realiza en una serie de reactores agitados, en fase líquida, con un soporte de paladio en carbón activado. La temperatura es de  $170^{\circ}\text{C}$  y la presión de 10 a 17 atm. Como agente reductor se puede emplear hidrógeno o amoníaco gaseoso. La reacción da un 99.9% de conversión y es siempre cuantitativa.

El catalizador se recupera como una suspensión, centrifugando la corriente líquida y mezclándola con el ácido benzoico, antes de alimentarse a la reacción. El producto limpio pasa por una destilación flash en vacío para recuperar el catalizador en los fondos. Los vapores del ácido ciclohexano carboxílico se condensan y el producto se alimenta para la conversión a caprolactama.

El agente nitrante del proceso SNIA, ácido nitrosil sulfúrico, se usa con una solución sulfúrica del 73%. Se prepara a partir del amoníaco por una oxidación catalítica con aire en Pt ó Rh, y adsorbiéndose después en gases de  $\text{N}_2\text{O}_3$  en oleum.

Tanto el ácido ciclohexano carboxílico como el ácido nitrosil sulfúrico se mandan a las unidades de síntesis de caprolactama.

El ácido orgánico se premezcla con el oleum a temperatura ambiente y se alimenta al reactor de nitración. Este es una unidad de mezclado de múltiples pasos. En cada paso la solución de  $\text{NOHSO}_4$  se alimenta con una porción apropiada para dar una conversión completa del agente nitrante, mientras que la conversión total del ácido ciclohexano carboxílico se mantiene a 50%.

Por una mol de caprolactama producida se produce una mol de  $\text{CO}_2$  y otros gases en menor cantidad ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ).

Para conservar la temperatura de reacción, el proceso se realiza con ciclohexano hirviendo a presión atmosférica.

La adición de reactantes se hace de acuerdo a la mayor o menor cantidad de producto y a la formación de subproductos.

La pérdida de producto, en condiciones óptimas es menor del 10% en el ácido orgánico. Los principales subproductos son ácidos sulfónicos, como el ácido ciclohexano carboxisulfónico, el ácido  $\epsilon$ -aminocaproico, el  $N$ -hexahidrobenczoilo y la hidrohexasabenzamida.

El consumo total de ácido sulfúrico es de 3.3 moles/mol de caprolactama obtenida.

La composición del gas de reacción está relacionada a las condiciones utilizadas y por medio de un control analítico se puede operar la reacción de una manera apropiada.

La mezcla de reacción se hidroliza con agua a baja temperatura. El ciclohexano que sale del reactor en fase líquida, extrae el ácido ciclohexano carboxílico que no reacciona. Sus últimas trazas se recuperan de la solución sulfúrica por una extracción a contracorriente con ciclohexano destilado como solvente.

El ácido recuperado se concentra por destilación del solvente y se recircula a la mezcla de proceso. La solución ácida de caprolactama y ácido sulfúrico se neutraliza con amoníaco. La operación se hace directa

mente en un cristalizador de vacío recuperando el calor de reacción empleado para evaporar el agua. Se forman dos fases, una solución de sulfato de amonio saturada y una solución acuosa concentrada de caprolactama, ésta se alimenta a las unidades de purificación.

Los cristales de sulfato de amonio se almacenan para después usarse como fertilizantes.

El proceso de purificación se lleva a cabo en varios pasos. La caprolactama cruda primero se extrae con tolueno para eliminar los subproductos solubles en agua. La solución de tolueno se extrae después con agua a contracorriente. Los subproductos solubles en tolueno permanecen en la fase orgánica y se eliminan del solvente recuperado por destilación por los fondos.

De la solución acuosa, se recupera la caprolactama por destilación después de remover el agua. La caprolactama para fibras se almacena como hojuelas.

VENTAJAS DEL PROCESO. - En este proceso al igual que en el proceso Toyo, los costos de las materias primas son bajos, cuando se incluye la salida del sulfato de amonio. Como en este proceso se cuentan con los costos directos más bajos, los costos de operación también serán bajos.

En este proceso con la gran cantidad producida y la tecnología más desarrollada para tal, los costos de producción de ácido benzoico son muy bajos.

Si se consideran todas las circunstancias especiales, el proceso SNIA parecerá ser el proceso más corto y barato para la obtención de caprolactama. Las principales razones serían que se usa tolueno como materia prima principal y el diagrama del proceso es muy simple.

El proceso tiene una conversión mayor de aromáticos debido al bajo precio de la materia prima, que es cerca del 50% del precio del ciclohexano y de una tercera parte del precio del fenol.

También el reducido número de pasos para obtener el producto final baja los costos de instalación de la planta, afectando esto positivamente los costos de producción, de mano de obra y de mantenimiento.

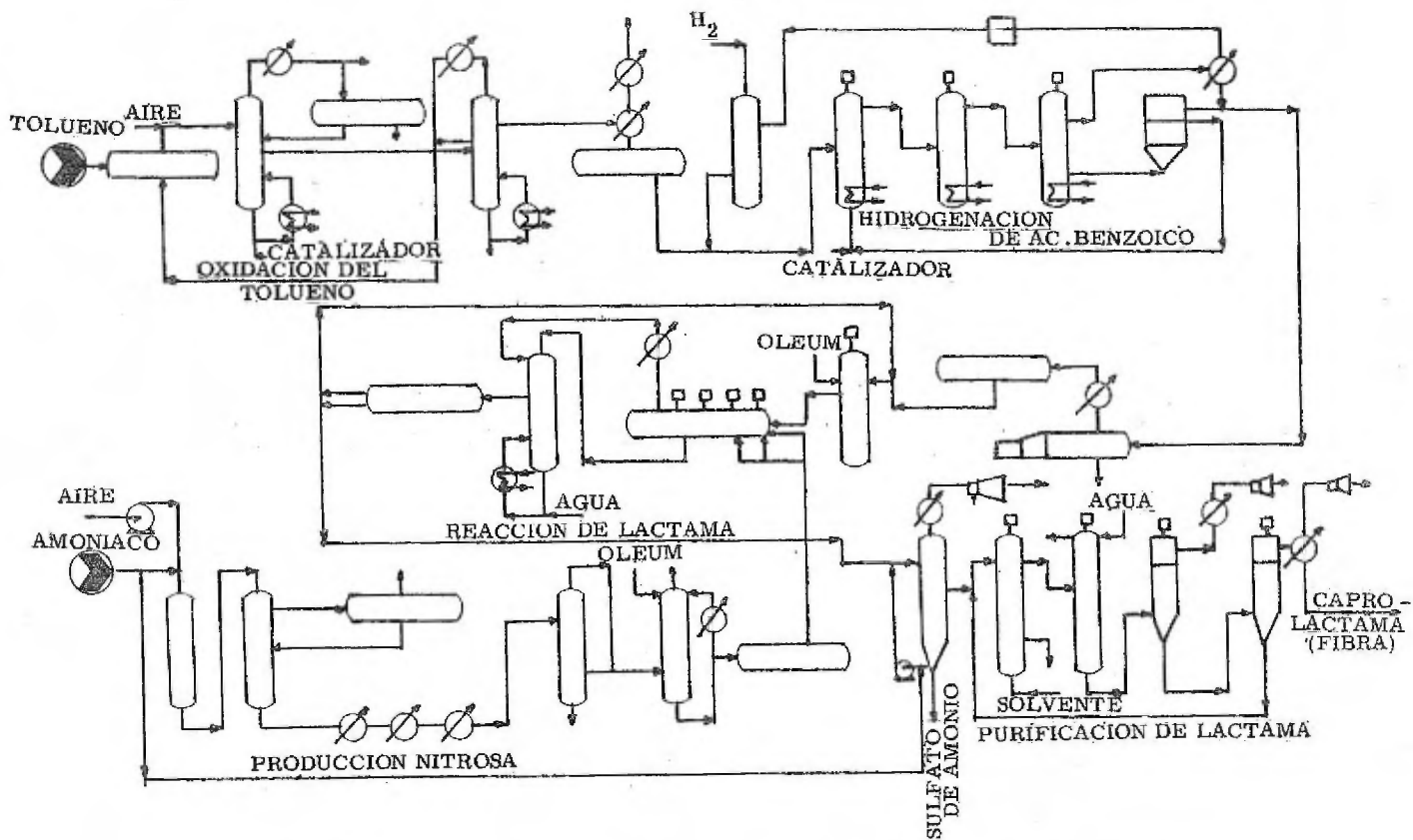


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO SNIA PARA LA OBTENCION DE CAPROLACTAMA

## ACIDO ACETICO

GENERALIDADES. - El ácido acético es uno de los principales productos químicos del petróleo, porque tanto él como sus derivados son muy útiles.

El ácido acético se emplea comunmente como solvente en síntesis orgánicas; en la producción de acetato de celulosa, para facilitar su acetilación y como solvente del producto final.

También se usa en la producción de pigmentos de cromo amarillo y plomo blanco. Para dar la acidez necesaria en algunos procesos que se llevan a cabo en medio acuoso, como sucede en la industria textil. Se usa como coagulante del hule latex y como fijador en fotografía.

Se usa mayormente como solvente en fase líquida de la oxidación del p-xileno para producir ácido tereftálico.

El ácido acético diluido sirve para preservar del mal olor los alimentos, tales como vegetales, condimentos, etc.

El derivado más importante del ácido acético es el anhídrido acético que se emplea en la producción de acetato de celulosa, acetopropionato y acetobutirato, en textiles y películas fotográficas, para artículos moldeados de plástico y como agente acetilante en la síntesis de productos como la aspirina y fenacetina.

Otros derivados de menor importancia son los ésteres de alquilo y el acetato de vinilo. Los ésteres de alquilo como el metanol, etanol, iso



propanol y butanoles se utilizan como solventes de lacas y adhesivos y otros ésteres se usan para aromas sintéticos de perfumes.

El acetato de vinilo polimerizado forma una resina empleada en la fabricación de pinturas.

Los acetatos inorgánicos más importantes y sus usos son: acetato de aluminio para teñir; tetracetato de plomo como agente oxidante en síntesis químicas; acetato de cromo hexahidratado en estampados; acetato de fenil mercurio como fungicida y el diacetato de sodio para prevenir el crecimiento de hongos en el pan.

Otros derivados incluyen el ácido cloroacético, los ácidos clorofenoxiacéticos usados en farmacia.

Existen otros derivados de menor importancia como son la acetanilida, el ácido peracético y el keteno.

#### ALGUNOS METODOS DE OBTENCION

Existen algunos procesos secundarios para la obtención del ácido acético. Uno de ellos, consistía en la destilación de la madera, tomando el carbón como materia prima. Se obtenía un 7% de ácido acético en 37 500 gal. de ácido piroleñoso producido. Se consideró un buen proceso, porque se obtenía como producción diaria 2 555 gal/día, a partir de leña y otros productos como metanol, crudo, acetona, carbón, gas combustible y metano.

El proceso consistía en pasar el ácido piroleñoso por leche de cal, dando acetato de calcio y otras sales de calcio. Después se agregaba

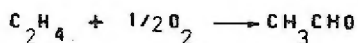
ácido sulfúrico y se obtenía ácido acético y sulfato de calcio; y por último se destilaba el ácido acético.

Las desventajas que presentaba este proceso, eran que se usaba un determinado tipo de madera y que algunas veces se requerían hasta dieciocho meses para presecar la madera.

Otro proceso secundario está basado en la fermentación de melazas como materia prima para producir alcohol etílico. El ácido obtenido a partir del alcohol, tenía un 10% de concentración que se concentraba por destilación fraccionaria y finalmente se cristalizaba por enfriamiento.

Pero en la actualidad los procesos petroquímicos han venido a sustituir, a los empleados anteriormente. Entre algunos de estos procesos petroquímicos se pueden mencionar:

1.- Proceso de oxidación de etileno.- Se lleva a cabo en fase vapor. La reacción:



y para producir el ácido acético a partir del acetaldehído se usa acetato de manganeso. En este proceso se puede obtener acetaldehído para producir anhídrido acético.

2.- Proceso de oxidación del n-butano.- Este proceso opera con n-butano y propano como materia prima. El butano se oxida con un solvente.

El proceso se lleva a cabo haciendo burbujear aire a través

del solvente, pasando después nitrógeno inerte sobre el líquido que lleva butano, ácidos fórmico, acético y propiónico, metil etil cetona, acetona, metanol, etc., en partes proporcionales. Los gases de salida se condensan, los productos se sacan y el nitrógeno y los no-condensables se ventean a la atmósfera. Los productos pasan a unas torres de recirculación y el n-butano se recircula al reactor junto con la alimentación de butano y más aire. Este proceso resulta económico en lugares donde existan muchas fuentes de energía.

3.- Proceso DCL.- Este proceso se desarrolla a partir de los hidrocarburos ligeros obtenidos de la columna de destilación de combustóleo crudo (primer paso en cualquier operación de refinación). El proceso opera como sigue; la fracción de hidrocarburos ligeros se oxida con aire a una temperatura y presión altas. El gas caliente se enfría a la temperatura ambiente para obtener la mayor parte de volátiles y después se baja hasta 0°C para obtener los hidrocarburos no convertidos. El nitrógeno y el dióxido de carbono resultantes se descargan a la atmósfera.

El producto líquido oxidado pasa del reactor a un sistema de destilación y recuperación; el agua se elimina por destilación azeotrópica.

En los diferentes pasos de la destilación se obtienen como productos principales, ácido acético, propiónico y fórmico. También se obtiene ácido succínico sólido.

Características propias de este proceso son las temperaturas y presiones altas.

Comparando este proceso con el de la oxidación del etileno tenemos que respecto a la materia prima, el proceso DCL resulta más económico, aunque a partir del etileno que tiene una alta pureza resulta un producto final mejor y más económico comparado con el material crudo. En este caso si aumentara el precio de la materia prima, no afectaría mucho, lo que no sucedería en el proceso de oxidación del etileno al aumentar el costo del nafta.

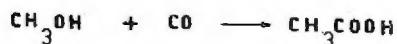
4.- Otro de los procesos petroquímicos para la obtención del ácido acético es a partir del metanol y monóxido de carbono.

Este proceso se tratará con más detalle debido a que es uno de los más nuevos y a que el ácido acético que se obtiene es de alta pureza.

GENERALIDADES DEL PROCESO. - Este proceso fue patentado por primera vez en 1913 y se encontró que en la reacción entre el monóxido de carbono y el hidrógeno había pequeñas cantidades de ácido acético. Entre los años de 1920 y 1930, se hizo un descubrimiento práctico por el que se obtenían grandes cantidades de metanol, en la síntesis antes descrita.

Años más tarde patentes americanas e inglesas describían varios catalizadores para la reacción entre los que incluían ácido fosfórico, sales metálicas y fluoruro de boro.

La reacción primaria entre el metanol formado y el monóxido de carbono para dar ácido acético es la siguiente:



Por estudios realizados en 1940 en la reacción del acetileno, monóxido de carbono y agua se demostró la eficiencia de los carbonilos de metal como catalizadores en la adición del monóxido de carbono. El descubrimiento de estos catalizadores en la síntesis del ácido acético mejoró condiciones anteriores. En investigaciones de laboratorio, los sistemas catalíticos de carbonilos de cobalto ó carbonilos de hidruro de iodo y cobalto resultaron ser los de mayor reactividad.

Dependiendo del catalizador usado, de las condiciones de reacción y de la cantidad de agua añadida, se presentan algunas reacciones secundarias de cierta magnitud como son las reacciones reversibles de formación de acetato de metilo, de éter dimetílico, y ac. fórmico.

Estos productos junto con el agua se regresan para evitar la formación de cantidades mayores.

Un ejemplo de una reacción irreversible es la de la formación del gas de agua como subproducto.

El acetaldehído por reacciones de hidrogenación, carbonilación, aldolización y esterificación forma los otros productos, el principal de ellos el ácido propiónico; el total de todos estos subproductos forman el 4% del ácido acético obtenido.

El mecanismo que se observa en el proceso es el siguiente: el monóxido de carbono, el agua y el yoduro de cobalto reaccionan primeramente para dar hidruro de carbonilo de cobalto y HI.

Después el yoduro de metilo y el hidruro de carbonilo de co-

balto reaccionan para formar el correspondiente éster metílico, dando el correspondiente compuesto de acilo por el desplazamiento de las ligaduras del monóxido de carbono al añadirse éste. El compuesto de acilo reacciona con el agua para dar el ácido acético y el hidruro de carbonilo de cobalto que junto con el HI forman la parte activa del catalizador.

Puede también ocurrir una esterificación si la reacción es a partir del meteno, que se forma del yoduro de metilo.

La reacción de formación del acetaldehído es la hidrogenación del acilo de cobalto y carbono con el hidrógeno resultante de la formación del gas de agua.

DESCRIPCION DEL PROCESO. - Primeramente se estudiarán las condiciones que deben operar en la reacción. Si se sabe que la velocidad de reacción de formación del ácido acético depende de la concentración de metanol, entonces esta concentración debe mantenerse adecuada en la reacción.

Si a la reacción de formación de acetato de metilo anteriormente vista se le agrega agua, cambiará el equilibrio favoreciendo la formación de ácido acético y metanol.

También es importante que la relación de los componentes en el catalizador, como son el cobalto y el yodo esté definida; porque un alza en la concentración de cualquiera produce un aumento del otro en la reacción. Lo mismo sucede con la presión y la temperatura.

El problema más grande con que se encuentra el proceso es el de la corrosión. El acero inoxidable se encontró que era afectado en poco tiempo, al igual que el titanio y el tántalo. Este problema se resolvió usando Hastelloy C.

En 1960, la BASF estableció la primera planta utilizando las mejores condiciones encontradas para el proceso. La capacidad de esta planta era 300 tons/mes, pero esta capacidad aumentó casi cuatro veces hasta 1964.

La torre es un reactor en donde se efectúa la reacción del metanol y el monóxido de carbono y está recubierta con Hastelloy C.

Esta torre puede mantener una temperatura y grado de conversión constantes sin ninguna dificultad. El calor de reacción liberado es 530 000 k cal/ ton ácido acético. Un pequeño déficit en la temperatura se regula en el precalentador de la alimentación de 40°C a 80°C. Este precalentamiento controla al mismo tiempo la temperatura de reacción. Para que este control de temperatura funcione, es necesario un mezclado total de los reactivos y es por eso necesaria la instalación de una recirculación en la torre. La energía para esta recirculación proviene del gas.

El ácido crudo se separa por arriba de la torre junto con el gas que no reaccionó enfriándose esto, en el enfriador. Después enfriados, el ácido y el gas, se separan en un separador de alta presión. Y en el separador de baja presión se separan a una presión de 5 a 10 atm. Algo de yodo que está disuelto en el ácido, está presente como yoduro de me-

tilo en fase vapor. Estos gases son puestos en contacto con metanol en la columna. El metanol cargado con los gases se regresa al tanque de mezclado junto con la alimentación.

Los gases contienen  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y metanol con un alto valor calorífico que puede aprovecharse para producir energía o también pueden regresarse a la planta de separación de  $\text{CO}$ .

En la sección de destilación se producen subproductos con punto de ebullición mayor de  $117^\circ\text{C}$  y el ácido acético se separa del crudo. Los subproductos, los catalizadores, el eter dimetílico, el acetato de metilo, el agua y el ácido fórmico, que tienen un punto de ebullición menor que el del ácido acético, se recirculan a la sección de síntesis.

Hay cinco columnas que operan continuamente. El ácido crudo se pasa a la columna I. Al mismo tiempo los compuestos de bajo punto de ebullición como el acetaldehído, el formato de metilo, el yoduro de metilo y parte del acetato de metilo se destilan y se disuelven en la alimentación en el tanque de mezclado. En la columna II el catalizador se separa del ácido y de los compuestos volátiles que quedan en el crudo, por destilación. El yoduro de cobalto contenido en la solución de ácido acético se saca del fondo de la columna y se mezcla con la alimentación en el tanque de mezclado. El grado de recuperación del catalizador es muy alto, de tal manera que el cobalto se regenera en un 100% al igual que las pérdidas de yodo, que son muy bajas, por lo que esto no afecta la economía del proceso.

En la columna III el ácido es deshidratado y purificado. El agua



se separa por destilación azetrópica, cuya entrada es la mezcla de subproductos formados en la reacción, el ácido acético que contiene agua se introduce a la columna como vapor. El agua, el ácido fórmico y los subproductos volatizados por el vapor se sacan por la parte superior de la columna. La mezcla de subproductos a la entrada se separa en el tanque recipiente. Sus componentes principales son: acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-butilo y 2 etil butanol en la corriente superior.

La fase más ligera de arriba de la torre contiene al agua que a la salida se mezcla con la alimentación.

Para facilitar la separación puede quedar un residuo de ácido acético en fase líquida. En el fondo de la columna de deshidratación se obtiene el ácido acético libre de ácido fórmico y agua. Este ácido contiene 4% de subproductos con alto punto de ebullición y se separa como ácido con más de un 99.8% de pureza y una mezcla de productos libres de ácido en las columnas IV y V. El principal componente de esta mezcla es ácido propiónico, que puede destilarse de los otros subproductos en otra columna de destilación. El residuo que contiene una mezcla de ácido carboxílicos, aldehidos, acetatos y alcoholes, se quema.

El ácido acético puro que se saca de la columna IV tiene la siguiente composición:

ácido acético	99.8%
agua	0.03%
agentes reductores, expresados como ácido fórmico	0.03%

VENTAJAS DEL PROCESO. - La síntesis y la destilación son completamente automáticas y pueden ser controladas por un operador.

Del metanol que queda se forma un 3.5% de metano, 4.5% de subproductos líquidos y el 2% se pierde como gas. El 10% de CO se convierte en CO<sub>2</sub> y el resto se descarga junto con el gas.

El metanol crudo también se puede usar en la alimentación, al igual que el eter dimetílico o una mezcla de ambos.

En este proceso de la BASF, más del 70% del metanol ha sido sustituido por el eter dimetílico que se obtiene como subproducto en la síntesis del metanol. Este proceso es especialmente ventajoso si los gases que se adicionan al metanol contienen CO.

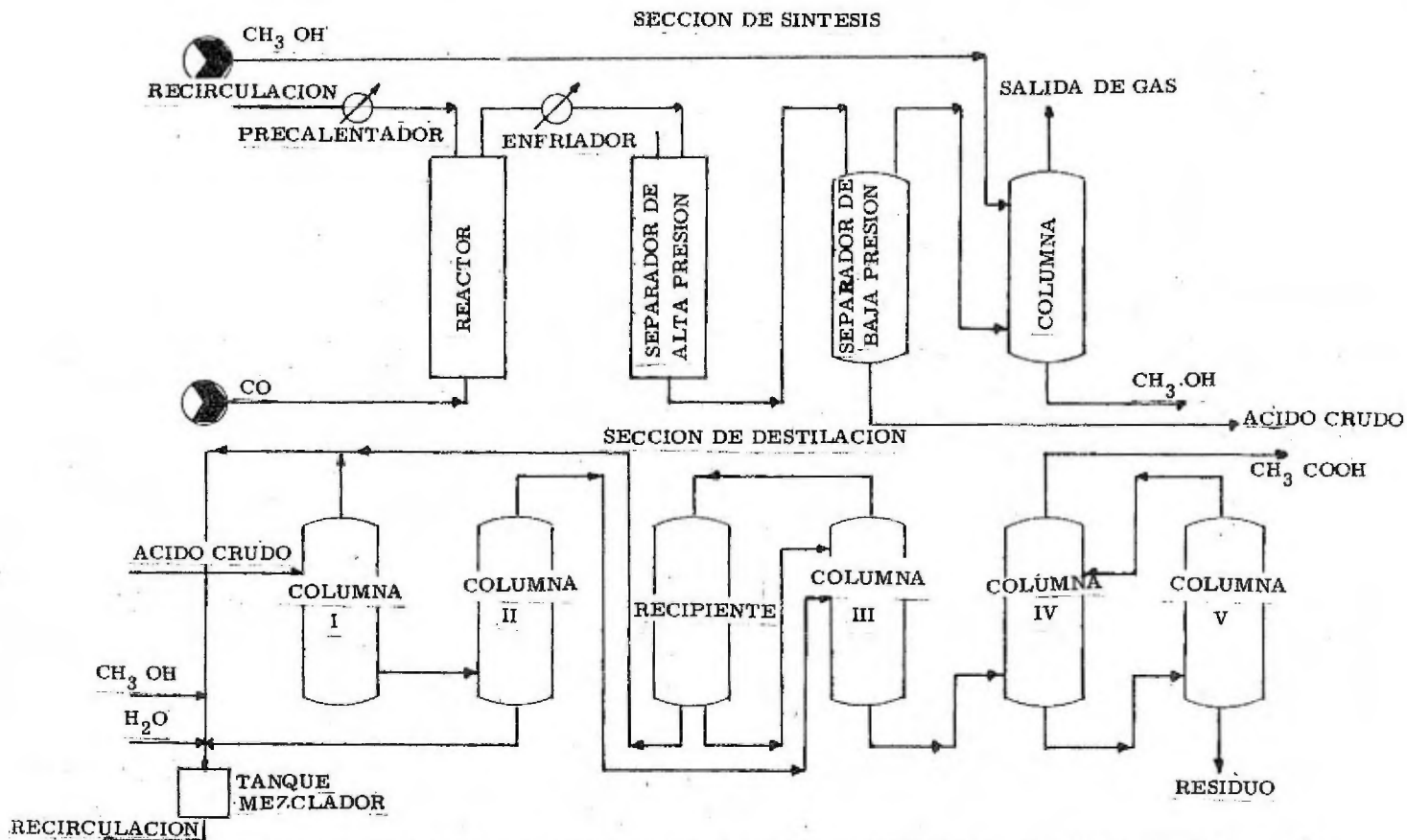


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO BASF PARA LA OBTENCION DE ACIDO ACETICO

## ISOPRENO

GENERALIDADES.- La producción del isopreno está en un período de rápido crecimiento. Este período se caracteriza por la baja de precios y el aumento en el número de productores.

Las propiedades físicas más importantes del isopreno son: peso molecular 68.1, punto de ebullición 93.3°F, densidad 74.8°API, densidad 5.71 lb/gal., gravedad específica 60°/60° = 0.686.

El isopreno se usó primeramente en la manufactura del hule butilo y del hule cis polisopreno; se ha estimado que menos de 10 millones de lb/año se consumen en la manufactura del hule butilo.

El cis polisopreno, reemplaza excelentemente al hule natural además tiene algunas ventajas sobre el hule natural en ciertas aplicaciones. Se utiliza en calzado, artículos mecánicos, médicos y deportivos, en latex y en muchas aplicaciones industriales.

El consumo de isopreno ha crecido a razón de un 50% anual hasta antes de 1970 y a partir de entonces un 30% anual, no obstante el isopreno se encuentra en un período de rápido crecimiento.

Como la producción de isopreno se ha visto incrementada rápidamente, la economía del proceso deberá mantener bajos los precios del isopreno y del polisopreno, de tal manera que el costo del polisopreno pueda competir con el del polibutadieno en el mercado del hule natural.

Y como el mercado del hule natural está creciendo más rápido que la producción de él se hace necesaria la producción en grandes cantidades del hule sintético tipo natural.

La Good Year ocupa una importante posición en el negocio del isopreno, porque es un manufacturero en gran escala, porque produce un tipo particularmente deseable de polisopreno (tipo de alto cis) y porque usa el proceso aparentemente más barato.

Cerca del 50% del isopreno se produce por la deshidrogenación de corrientes de  $nC_5$ ; otro importante método usado es el proceso del dímero del propileno. Y existen otros nuevos procesos más recientes que son el del metanol-isobutileno y el de la acetona acetileno.

#### ALGUNOS METODOS DE OBTENCION.

1.- Proceso de deshidrogenación de corrientes de  $nC_5$ .- El proceso Shell y el Houdry se basan en este principio. El proceso Houdry se desarrolló de acuerdo a la información de una planta piloto. Este proceso puede usarse para la producción de isopreno, la producción de butadieno y para la producción de isopreno y butadieno en una operación mancomunada. El proceso es muy aceptable para la producción del butadieno a partir del butano. Una corriente líquida de  $nC_5$  compuesta de isopentano líquido fresco o isopentano-isopenteno se alimenta a la recirculación del isopentano e isopentenos de la unidad de recuperación, vaporizándose por intercambio de calor con

una corriente de combustóleo caliente. Después se calienta a la temperatura de reacción en un calentador de fuego directo y se carga a un reactor. La corriente de salida caliente que sale de los reactores se apaga por contacto directo con una corriente de combustóleo que circula en una torre. Se comprime y se pasa a la sección de recuperación de  $nC_5$ . La sección de recuperación consiste de un absorbedor, separador y debutanizador combinados con los que se recupera los  $nC_5$  para una separación posterior en la unidad de recuperación del isopreno.

En la unidad de recuperación de isopreno, se producen isopreno de alta pureza, piperileno como subproducto y una corriente de recirculación de isopentano-isopenteno.

Las condiciones de operación en la sección de deshidrogenación son de  $1000^{\circ}$  a  $1150^{\circ}F$  con rangos de velocidad de reacción de 1.5 a 3.5. La presión de reacción es de 22 a 24 in. de vacío de Hg.

Esta unidad es posible operarla con varias fuentes de alimentación: 1) isopentano, 2) las fracciones de  $nC_5$  obtenidas en el cracking catalítico de la gasolina conteniendo isopentano e isopentenos e 3) isopentenos.

2.- Proceso del dímero del propileno. Este proceso fué desarrollado por la Goodyear Scientific Design.

En este proceso la alimentación de propileno se mezcla con un catalizador de tripropil aluminio, se comprime, se calienta y se pasa al reactor.

La corriente de salida del reactor se pasa directamente a una

torre de destilación flash, en donde el catalizador e hidrocarburos pesados se separan, recirculándose como fondos. La salida superior de esta torre contiene 2 metil 1 penteno, e hidrocarburos ligeros. Esta corriente se pasa a una destilación. El 2 metil penteno purificado como se recupera en la parte superior del sistema de destilación, se calienta y se pasa a través de un lecho fijo de un catalizador sólido ácido.

La corriente producida en esta reacción se pasa por un sistema de destilación en donde el 2 metil 1 penteno sin reaccionar se recupera como fondos y se manda a un tanque agitador, en el cual se mezcla con un catalizador, se bombea a un horno de pirólisis y se calienta con el vapor que se agrega. La corriente de salida del horno pasa por un apagado, demetanización, separado de hidrocarburos ligeros y luego se purifica finalmente en una torre de destilación. De esta torre, el isopreno polimerizado se saca como producto de la parte superior y los hidrocarburos más pesados se sacan como fondos.

3. - Proceso del metanol-isobutileno. Este proceso fue desarrollado por el Instituto Francés del Petróleo.

El proceso consta de dos pasos, en donde el isobutileno en una corriente de  $nC_4$  y metanol, se usan como materias primas. En el caso en que el formaldehído sea útil, la unidad para convertir el metanol a formaldehído no es necesaria. En este proceso, el metanol se convierte en formaldehído al cual se le agrega el formaldehído recirculado. Las fracciones de  $nC_4$  se ponen en contacto con la solución de formaldehído que contiene el ca-

talizador. La conversión del isobutileno puede variar de acuerdo con las composiciones resultantes de variar las fracciones de  $nC_4$  usadas. El dimetilmetadioxano (DMD), se separa y se somete a un cracking en un reactor de lecho móvil. La corriente de salida se fracciona y el DMD sin reaccionar se recircula. Algo de isobutileno de alto grado que se produce como una reacción lateral, también se recircula.

El isopreno crudo se destila para dar un material adecuado de una muy alta pureza para polimerización. Se obtienen algunos subproductos importantes que pueden usarse en la fabricación de resinas, plastificantes y aditivos.

De acuerdo a informes publicados últimamente, el proceso del dímero del propileno parece tener una ligera ventaja sobre los otros dos procesos, el de metanol-isobutileno y el de la deshidrogenación de  $nC_5$ , y a su vez el de la deshidrogenación parece ser un poco más ventajoso que el del isobutileno - metanol.

4. - Existe un nuevo proceso desarrollado en los laboratorios SNAM de Milán en el cual se sintetiza el monómero a partir de la acetona y del acetileno.

GENERALIDADES DEL PROCESO. - Es difícil establecer una comparación con los otros procesos debido a la falta de datos, en cuanto a costos de materia prima y diferentes mercados. Pero la SNAM, hace notar que esta técnica resulta ser la más favorable en países en donde se necesita



una producción en gran escala, y existe un costo bajo del propileno, isopentano o isobutileno.

El proceso consiste de tres pasos básicos. En el primero hay una reacción catalítica en fase líquida entre la acetona y el acetileno. Después el butinol metil obtenido se hidrogena selectivamente a butenol metil y finalmente éste se deshidrata a isopreno.

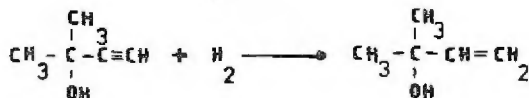
Las reacciones correspondientes son las siguientes:

a) etinilación



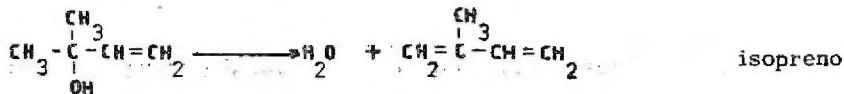
Metil Butinol  
(MBI)

b) hidrogenación selectiva



Metil Butenol  
(MBE)

c) deshidratación



isopreno

La etinilación se lleva a cabo en un rango de temperaturas de 10 a 40°C y a una presión de 20 Kg/cm<sup>2</sup> con amoniaco líquido como solvente.

Este es un solvente económico, que fácilmente se recupera y se

para del producto de la reacción. Además puede utilizarse su alta presión de vapor y sus altas concentraciones de acetileno a bajas presiones parciales; es un excelente solvente del acetileno, de los reactantes y de los productos porque es un solvente polar como el agua, y debido a su alta ionización favorece las reacciones iónicas.

Para prevenir la formación de subproductos de la acetona, se usa un exceso de acetileno. La reacción es catalítica y dá, en base a resultados obtenidos, en la planta piloto, de 50 a 60 moles de MBI/mol de catalizador; el catalizador está en solución acuosa.

El mecanismo de la reacción es muy complejo y a diferencia de lo observado en el caso de solventes orgánicos puede ocurrir una reacción que no sea estrictamente anhidra.

Con ciertas consideraciones cinéticas, la reacción de etinilación es de primer orden en base a la concentración de acetileno usada. Con un exceso de acetileno, la reacción puede ser completa en un período que puede variar entre pocos minutos y varias horas, dependiendo de las condiciones de operación.

La correlación entre la velocidad de reacción y la concentración del catalizador es más complicada y de un orden poco mayor que uno; esto para la concentración de la acetona, por otra parte, es negativo, al igual que sucede con la formación de MBI y del agua que dan un efecto de retraso en la reacción.

En condiciones prácticas industriales, la reacción puede con-

siderarse irreversible y casi cuantitativa. La reacción se para neutralizando el catalizador, después de lo cual el solvente y el exceso del acetileno se separan por una destilación flash.

El MBI crudo se refina por una destilación convencional y se extrae en forma de azeótropo con agua (74% en peso de MBI). Es posible obtener un producto anhidro destilando con benceno. El producto de MBI, después de la destilación es arriba del 95% con conversiones del mismo orden. Por seguridad es inconveniente exceder las condiciones de temperatura y presión especificadas.

En cuanto a la hidrogenación selectiva, por razones de conveniencia, es preferible hidrogenar el azeótropo de MBI-agua obtenido por destilación del producto de la etinilación. La presión del  $H_2$  está entre 5 y 10 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 30 a 80°C. El catalizador selectivo es paladio coloidal con un soporte apropiado en presencia de un inhibidor conveniente. Con esto el MBI se convierte totalmente a MBE, conteniendo éste menos del 1% del producto saturado (metil butanol, MBA).

Cinéticamente, la reacción es de primer orden; mientras que la velocidad de reacción no depende de la concentración del MBI para una buena selectividad, la temperatura de reacción deberá controlarse cuidadosamente a pocos grados, con lo que el calor de reacción deberá extraerse continuamente.

La pureza del MBI obtenida en la primera etapa del proceso, alarga la vida del catalizador de la hidrogenación, ya que su consumo está

limitado.

Por otro lado la selectividad del catalizador elimina la necesidad de separar el MBE del MBA; porque la cercanía de los puntos de ebullición de los dos alcoholes y de los dos azeótropos, así como la purificación podrían resultar un costo elevado en el proceso.

Después de remover el catalizador el cual se recircula, se evapora el producto hidrogenado dando esto el azeótropo de MBE-agua (con 77% de MBE).

La deshidratación se efectúa pasando el azeótropo vaporizado de MBE-agua sobre alúmina comercial (con alta pureza) a 260 - 300°C. El isopreno obtenido de este modo tiene una alta pureza y sólo necesita lavarse con agua para remover pequeños productos hidrosolubles antes de destilarse de manera común.

El producto final ya almacenado es un monómero que antes de ser polimerizado, deberá secarse por un procedimiento convencional.

El catalizador de la deshidratación tiene una vida de activación de más de 100 horas y puede regenerarse fácilmente por combustión de los productos carboníferos que se depositan en la superficie; una carga de catalizador puede regenerarse varias veces.

DESCRIPCION DEL PROCESO. - La mezcla de amoniaco y acetileno se somete a la presión de trabajo de la etinilación, se licúa y junto con la acetona y el catalizador se bombea al reactor. El producto de la

reacción se pasa a un segundo reactor en el cual se añaden los químicos para descomponer el catalizador. Después se reduce la presión a la atmosférica con evaporación del amoniaco y un exceso del acetileno, el cual se recircula a continuación.

El líquido flasheado se destila en dos columnas; en la primera se recupera la pequeña cantidad de acetona que no reaccionó, en la segunda se elimina en forma de solución acuosa, los subproductos pesados y la sal restante de la descomposición del catalizador. El azeótropo de MBI-agua se saca de la parte superior de la segunda columna.

Este azeótropo, junto con el catalizador y un exceso de  $H_2$ , se transfiere al reactor para una hidrogenación selectiva; el hidrógeno que no reacciona se recircula, mientras que el producto hidrogenado se saca a la presión atmosférica y se centrifuga para separar el catalizador; esto a su vez, se recircula también.

La mezcla de MBE y agua obtenida de este modo, se evapora y pasa al reactor, deshidratándose aquí; los vapores producidos en este reactor se lavan en una torre con agua para recuperar la pequeña cantidad de MBE que no reaccionó y para remover algo de otros subproductos. El resultado es isopreno crudo que pasa a una destilación final para remover productos pesados y ligeros finales.

Con respecto a la instrumentación requerida por la planta, es pobre y convencional. Los instrumentos requeridos para los reactores no son especiales ni complicados; en las columnas de destilación se usan indica

dores de flujo, presión y temperatura estandar.

En general los productos estándares útiles comercialmente, pueden usarse sin una refinación posterior. El contenido de agua no es crítico y puede exceder el dado originalmente para el proceso, arriba de un 2 ó 3%; esto significa, un gran consumo de catalizador y con esto el paro de la reacción de etinilación. Puede usarse amoniaco anhidro para fertilizantes sin un tratamiento posterior como sucede con el hidrógeno que se produce normalmente por el cracking de hidrocarburos o por electrólisis. Aunque también es posible usar hidrógeno que contenga pequeñas cantidades de nitrógeno que causarían una ventajosa alteración en las condiciones de operación. De igual manera, la velocidad de hidrogenación depende de la presión parcial del hidrógeno.

VENTAJAS DEL PROCESO. - El isopreno que se obtiene por medio de este proceso es polimerizable. El isopreno puede polimerizarse con algunos alquilos de aluminio y  $TiCl_4$ , resultando un polímero con 96% de unidades 1-4 cis.

Las materias primas se pueden obtener fácilmente a bajo costo en países donde estén limitadas las fuentes de refinación. La acetona es un subproducto tal, hoy en día, difícil de vender, por lo que la capacidad de producción ha excedido la demanda en los últimos años y por tanto el precio ha disminuido.

El acetileno como materia prima es relativamente costoso, pe

ro en este proceso el consumo que se tiene es de 38.5 Kg/ 100 Kg de isopreno, con lo que el precio del acetileno no es un factor determinante en los costos de producción. Aunque también hay que hacer notar que en el futuro deberá disminuir el precio del acetileno, debido a nuevas técnicas en los procesos de sintetización.

Además debe considerarse que este proceso con materias primas más baratas que procesos similares produce un isopreno de igual grado de polimerización que el que se obtiene en éstos. Aunado a ésto, las moderadas condiciones de operación en los tres pasos del proceso y el hecho de que toda la planta puede ser construída de acero al carbón común y corriente, el precio del producto final resulta muy razonable.

Las pequeñas cantidades de subproductos que se obtienen pueden eliminarse fácilmente; la planta en sí es extremadamente sencilla el consumo de energía es mínimo y no hay problemas en el contacto con los subproductos.

También se hace notar que el MBI que se produce en la primera reacción, es un producto importante por sí solo, al que pueden encontrársele muchas aplicaciones industriales.

Finalmente el producto que se obtiene tiene una alta pureza (98.5% mínima) y se obtiene sin una refinación compleja.

Por todo esto el costo del monómero de isopreno obtenido por el proceso SNAM compite con el del butadieno.

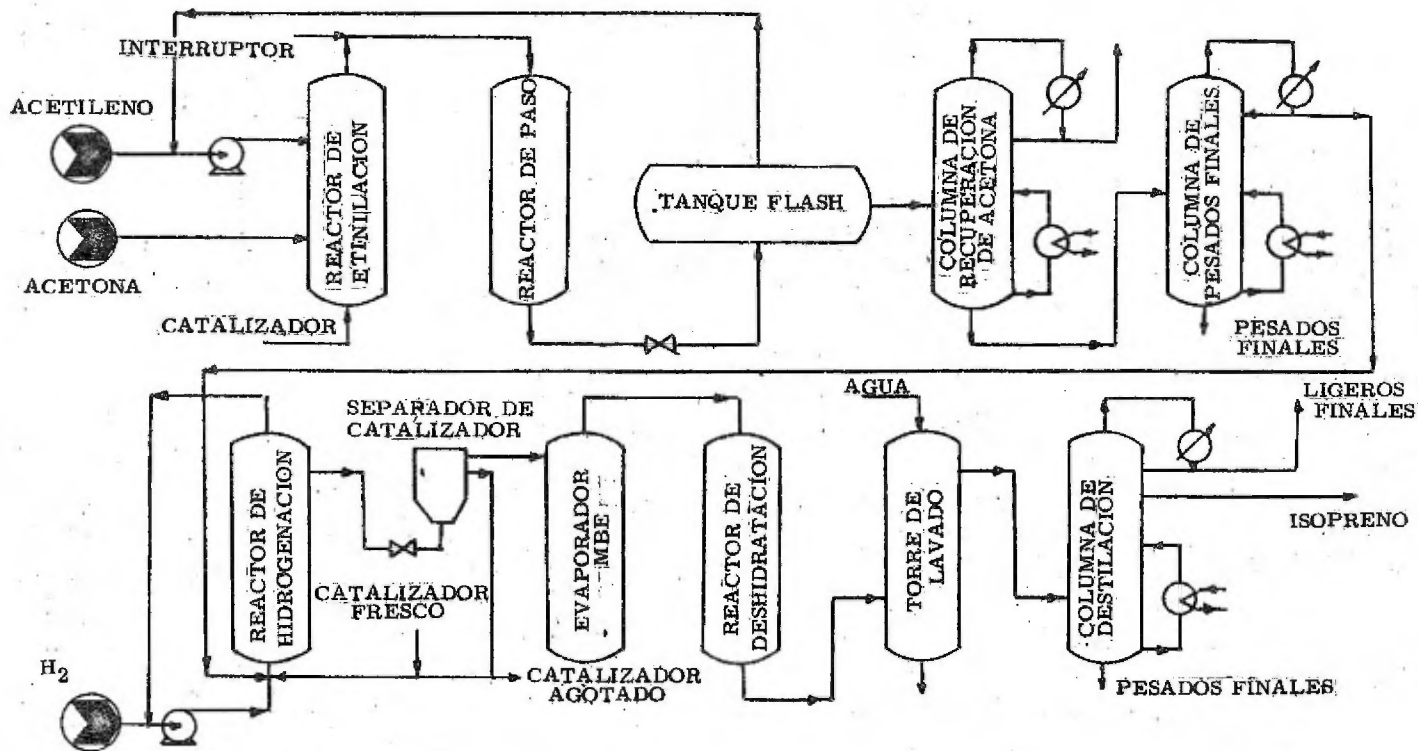


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO SNAM PARA LA OBTENCION DE ISOPRENO



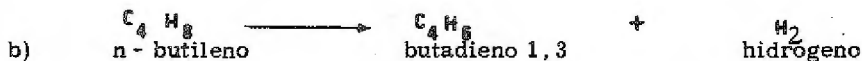
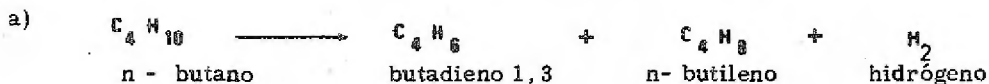
## BUTADIENO

GENERALIDADES. - Existen tres fuentes de obtención del butadieno. Una de ellas y la principal es a partir de butilenos; otra a partir del butano y otra del cracking de hidrocarburos, básicamente derivado del etileno.

La demanda del butadieno depende fundamentalmente de la demanda del SBR (hule estireno- butadieno), del BR (hule polibutadieno) y del NBR (hule nitrilo) y también en menor proporción, de la demanda de plásticos sintéticos como son el ABS (acrilonitrilo - butadieno - estireno), nylon 12 y otros.

Después se utilizó otro proceso de oxihidrogenación porque se estimó que con este proceso los costos bajarían considerablemente en relación con los existentes en otros procesos.

Las reacciones químicas para la obtención del butadieno a partir del n- butano y de los n- butilenos, son los siguientes:



Los mayores consumidores de butadieno, son los fabricantes

de hules sintéticos en Europa y en EUA, teniendo un consumo de 96% de butadieno estos productos en Europa, y un 79% en EUA. La única demanda importante en Europa de butadieno no empleado en hules, es el ABS y en menor escala el trímero ciclododecatrino que se usa en la fabricación del nylon 12.

Los derivados más importantes del butadieno y sus usos son:

- a) Latex de SBR que incluye productos moldeados de hule espuma como colchones, almohadas, asientos, etc., tapetes, textiles, papeles tapices y en ciertos países de Europa para pinturas emulsionadas.
- b) Hule nitrilo y latex que se utilizan en sellos, adhesivos, cables y recubrimientos. Los latex de nitrilo también se usan en la industria textil y papelera.
- c) El policloropreno que se usa en aditivos, sellos, extruccionas, bandas transportadoras, cables y forros, está siendo desplazado por los EPDM.
- d) las resinas ABS laminadas se usan en las carrocerías de automóviles.
- e) Nylon 12. Este nylon es el más nuevo, ligero y flexible de las poliamidas. Este plástico es caro y por tanto sus usos son limitados en partes donde la corrosión debe cuidarse para mantener un buen acabado y en la industria automotriz.

El butadieno se trimeriza a ciclododecatrino que después se hidrogena para dar ciclododecano que forma el material principal del nylon 12. El Instituto Francés del Petróleo desarrolló un nuevo catalizador para el proceso de hidrogenación, que resulta muy económico. Para crear este sistema

catalítico el IFP combina un derivado del hidruro de aluminio con una sal de un metal de transición.

ALGUNOS METODOS DE OBTENCION. - Como se dijo anteriormente, los principales métodos para la obtención del butadieno son a partir de los n- butilenos, usados en un 50%, del n- butano en un 35% y del cracking de hidrocarburos en un 15%.

1. - Proceso de los n- butilenos. - En este proceso una corriente de hidrocarburos de  $nC_4$  que contiene cerca del 80% en peso de n- butilenos se deshidrogena catalíticamente a butadieno 1,3. La alimentación se precalienta cerca de  $1000^{\circ}F$  en el sobrecalentador de hidrocarburos; los gases calientes se mezclan después con vapor sobrecalentado, y esta mezcla se pasa por el catalizador de lecho fijo. La presión está entre 2 y 4 psig en la parte inferior y entre 7 y 11 psig en la parte superior. El carbón depositado en el catalizador se elimina parcialmente durante la deshidrogenación y durante el ciclo de regeneración.

Los gases calientes se enfrían y se apagan y la corriente entra al separador de condensados. Los gases a la salida del separador se alimentan al absorbedor en donde se absorben los hidrocarburos  $nC_4$  en combustóleo (nafta ligero), el cual se recircula después a una torre de apagado de combustóleo. Se usan dos columnas adicionales para separar el butadieno crudo de fracciones pesadas y ligeras. El butadieno crudo se alimenta luego a la unidad de extracción para una purificación final. Aunque básicamente las condiciones de operación y la cantidad obtenida dependen

del catalizador usado, se puede obtener un producto con un 16% en peso de butadieno, a partir de una alimentación normal que tenga un 80% de butilenos, 2% de butadieno y 18% de  $nC_4$ 's.

2. - Proceso del n- butano. El n- butano sirve para producir el butadieno pero también puede utilizarse una mezcla de n- butano y butilenos. En este proceso, la alimentación se precalienta antes de ponerse en contacto con el catalizador en reactores de lecho fijo. Los siguientes pasos en la reacción son: apagado, compresión, enfriamiento y una absorción y estabilización del sistema. El producto ya estabilizado se pasa después a un sistema apropiado de apagado para recuperar el butadieno producido con una alta pureza. La reacción se efectúa en condiciones adiabáticas esencialmente, con una temperatura de  $1000^{\circ}$  a  $1200^{\circ}$ F, y una presión de 5 in. de Hg absolutas o más. El proceso es un ciclo porque el calor que se requiere en la reacción se abastece por la combustión del coque que se deposita durante la regeneración del catalizador.

La cantidad de butadieno que se produce por una alimentación de n- butano depende del grado de conversión pero puede considerarse aproximadamente de un 62 a 63%.

3. - Proceso de oxidehidrogenación. - Este proceso es nuevo y tiene una ventaja económica en los costos de operación sobre los otros procesos de deshidrogenación.

En este proceso el hidrógeno se separa del hidrocarburo por medio de oxígeno formando agua; o también puede removerse del hidrocar-

buro con un haluro para formar un haluro de hidrógeno que se regenera con oxígeno. En ambos casos, la cantidad producida y las conversiones son más altas, porque los costos de operación de reacción y separación se reducen al igual que los costos de alimentación.

4. - El proceso para la obtención del butadieno a partir del cracking térmico de hidrocarburos es el que se tratará con más detalle.

GENERALIDADES DEL PROCESO. - Este proceso se lleva a cabo en el cracking de hidrocarburos principalmente como coproducto del etileno. Es utilizado en la BASF (Badische Anilin & Soda Fabrik) de Alemania del Oeste. De fracciones de  $nC_4$  diluido usando una contracorriente de gas con N-metilpirolidina como solvente, se obtiene un butadieno de alta pureza. Las fracciones de  $nC_4$  contienen grandes cantidades de contaminantes (acetilenos y alenos) por lo que el aislamiento del butadieno puro representa nuevos problemas. Los acetilenos y alenos se eliminan constantemente obteniéndose butadieno puro sin formación de polímeros y pérdidas mínimas de solvente.

No se puede usar un proceso de destilación ordinario en esta separación por la formación de un azeótropo de butadieno 1,3 y n-butano. Además, los puntos de ebullición del butadieno y de otros hidrocarburos, especialmente i-buteno, son tan cercanas que la separación por destilación no resulta económica. El proceso CAA puede considerarse entre los procesos de separación química que se basan en la formación, aislamiento y descom-

posición de un compuesto químico incluyendo al butadieno y una sustancia auxiliar. Este proceso por sí mismo dá un bajo contenido de butadieno al fraccionarse el  $C_4$ . La regeneración del medio de extracción que es una mezcla de multicomponentes, resulta costosa y puede causar problemas especialmente cuando el contenido de acetilenos tales como el acetileno de vinilo está en exceso con unas 100 ppm aproximadamente.

Se encontró un medio de separación más operable para estas mezclas gaseosas, por medio de solventes orgánicos, los cuales actúan en este proceso como absorbentes físicos. Este método es el utilizado en la BASF y que se describe como lavado del gas a contracorriente. Este proceso se diferencia de la destilación extractiva en algunos aspectos. El diseño de plantas para la destilación extractiva se basa en métodos similares para destilación ordinaria, presiones de vapor, y volatilidades selectivas. El hecho de que las presiones de vapor y las solubilidades puedan ser convertidas en otras rápidamente, muestra una analogía de los dos métodos.

Una ventaja de la desorción química es la dificultad de la regeneración, ya que muchas veces el licor lavado es una mezcla de multicomponentes. El lavado físico es ventajoso cuando la sustancia absorbida está en una alta concentración. Las presiones elevadas favorecen en este caso, porque afecta sólo ligeramente la selectividad mientras que reduce la cantidad de solvente requerido.

En muchos casos en la absorción de hidrocarburos, la solubi

lidad en solventes físicos, y algunas veces solventes orgánicos, es más alta que en los absorbentes químicos.

Un solvente que satisface casi todos los requisitos y es muy utilizado, es la N-metilpirolidina, la cual tiene muchas aplicaciones de separación en el grupo de hidrocarburos  $nC_4$  y  $nC_5$ . Actúa como solvente físico.

El butadieno 1, 3 tiene una alta solubilidad en la n-metilpirolidina. La adición de un 5% de agua al solvente reduce en un 30% las solubilidades.

En cuanto a la presión se vió, que cuando se incrementa la presión parcial de los hidrocarburos de  $nC_4$ , se incrementan las solubilidades.

Es por demás importante que la mayoría de los compuestos solubles no deben tener una alta solubilidad porque esto complicaría el eliminar las sustancias del solvente, por ebullición.

DESCRIPCION DEL PROCESO. - En este proceso, el cracking térmico del combustóleo se realiza a una temperatura de  $700^{\circ}$  a  $750^{\circ}C$  en un lecho fluidizado de coke granulado.

El cracking de gases de este proceso autotérmico pasa por una compresión que se hace lavando con agua a presión y después con una solución para eliminar el dióxido de carbono y el resto de acetilenos solubles que son después separados por una destilación a baja temperatura. Una

parte de  $nC_4$ 's se obtiene con una característica muy especial de tener un alto contenido de butadieno (aprox. 50% en vol.)

La mezcla gaseosa de  $nC_4$  se regresa a los fondos del absorbedor mientras que el solvente selectivo entra a una columna. La solución acuosa de N-metilpirolidina con un 5% a 10% de agua en la parte baja del absorbedor separa el butadieno 1,3 de la mezcla gaseosa si la cantidad de líquido es la adecuada. Ya que los butenos también tienen una cierta solubilidad en el solvente, parte de ellos son absorbidos por el solvente, y el resto se elimina por la parte superior como producto puro. El solvente cargado con butadieno y butenos se remueve del absorbedor como una corriente de los fondos y pasa a una segunda columna llamada separador a contracorriente. Los butenos se separan del solvente por una contracorriente que contiene butadieno que se solubiliza rápidamente. La mezcla gaseosa que resulta contiene butadieno y butenos; se remueve por la parte superior y se regresa al absorbedor. El solvente cargado únicamente con butadieno se calienta en un cambiador de calor y se pasa a un separador en donde se libera de los gases disueltos por medio de ebullición. El butadieno que se obtiene aquí se enfría en un enfriador, y el agua condensada que fluye por abajo del absorbedor, se alimenta al fondo del separador a contracorriente.

Parte del butadieno se saca como producto crudo en un punto determinado mientras que el resto sirve para formar la recirculación de gas mencionada. Los acetilenos  $nC_4$ , el butadieno 1,2 y los hidrocarburos



$nC_5$  se obtienen en el separador después del butadieno 1,3 de acuerdo a sus solubilidades que son mayores que la del butadieno 1,3. Se separan en un punto donde la concentración en fase gaseosa es máxima.

Parte del calor sensible del solvente que sale del fondo del separador, se usa para calentar el solvente. Otra parte sirve para evaporar la alimentación. Después de que el solvente se ha enfriado por completo, se carga por arriba del absorbedor.

La N-metilpirolidina que se usa en la separación, contiene una pequeña cantidad de agua, lo cual disminuye el punto de ebullición en el fondo del separador.

Todo el producto que se descarga de las corrientes contiene solvente en fase vapor. Debido a la baja presión de vapor de la N-metilpirolidina, esta cantidad es muy pequeña. Como el solvente y sus vapores se disuelven rápidamente en agua, entonces las trazas pueden eliminarse de las corrientes gaseosas con agua en una torre de platos y así poder recuperar casi todo sin ninguna pérdida.

El agua de lavado se alimenta a las columnas a la altura de las entradas de gas. Para prevenir que el nivel del agua no se eleve, el agua debe eliminarse nuevamente. El agua puede eliminarse como vapor por un lado del separador junto con los acetilenos.

En la parte superior de la columna, se condensa el vapor y se calienta la N-metilpirolidina que se escurre. Parte del vapor de la corriente de butadieno que sale del separador condensa, mientras que otra parte, se

remueve a la salida junto con los acetilenos y alenos. El contenido de vapor reduce el grado de polimerización de los acetilenos, los que en este punto tienen una alta concentración.

El agua que contiene el solvente en los fondos del separador y por tanto el nivel de agua en el absorbedor y el separador a contracorriente pueden regularse por la temperatura en los fondos. La cantidad de agua es del 5% a 135°C y 10% a 122°C.

Los costos de separación dependen en el absorbedor de las presiones al igual que en el separador a contracorriente. Estas presiones influyen en la cantidad necesaria de solvente y por tanto en el vapor requerido. Puede ser una ventaja económica trabajar a presiones de 4 atm. abs. a las cuales los productos se licúan sin compresión, enfriando únicamente con agua fría. Sin embargo, si se utiliza una alimentación gaseosa y al último una de las dos corrientes de productos se procesa en forma gaseosa, puede obtenerse una alta economía con bajas presiones.

El separador opera siempre a presiones normales, y el aumento de polimerización debido a un incremento en la temperatura, se puede eliminar.

La pureza de los productos principales como son el butileno y el butadieno, se obtiene por medio de una cantidad específica de solvente y gas recirculante en las columnas de separación.

La cantidad de gas recirculante se controla por medio de una válvula de control en la salida del butadieno. La cantidad de solvente afec-

ta esencialmente la pureza del butileno, y por tanto la pérdida de butadieno ya que la pureza del butadieno depende principalmente de la cantidad de gas recirculante. Al incrementarse la cantidad de solvente y gas recirculante para mejorar la pureza, se requiere un incremento de la cantidad de vapor que se usa para hervir el solvente en el separador, pero esto ocasionará un aumento en los costos de separación.

Para prevenir la formación de peróxido, el contenido de oxígeno en el butadieno debe mantenerse lo más bajo posible. Con mediciones especiales, el contenido de oxígeno debe guardarse abajo de 5 ppm. El contenido de gas en los tanques que contienen al butadieno es una corriente alrededor de 10 ppm.

En este proceso, los acetilenos y los alenos disueltos en la metilpirolidina fluyen con el butadieno que sale del separador.

La presión parcial de los acetilenos y los alenos en este punto y por tanto la concentración mínima posible de estas impurezas en el butadieno producido se determina por la cantidad de hidrocarburos en la mezcla de alimentación. Si las fracciones de  $nC_4$  crudas, relativamente ricas en acetilenos y alenos que se obtienen se procesan para obtener butadieno de alta pureza, entonces el butadieno que sale del separador a contracorriente debe pasarse por un pequeño absorbedor secundario.

En dicha columna, el butadieno crudo se lava con una pequeña corriente fresca de N- metilpirolidina. La columna requiere únicamente una pequeña cantidad de solvente.

La concentración de acetileno puede reducirse a 50 ppm. o menos mientras que la pureza del butadieno podría ajustarse por medio de la altura de la columna y de la cantidad de solvente aplicada. El licor lavado cargado con acetilenos, alenos y butadieno se alimenta al separador a contracorriente a la altura de la salida del butadieno y se junta con la corriente principal del solvente.

La cantidad de butadieno en la salida de  $nC_5$ , como la pérdida de butadieno, la cual depende del contenido de acetilenos y alenos, en la alimentación, se determina por el número de pasos teóricos entre el butadieno a la salida del separador y el punto donde los acetilenos y alenos se sacan del separador.

Este proceso se puede combinar con un proceso análogo de separación de parafina-olefina y aplicarse en la deshidrogenación de butano a butadieno.

VENTAJAS DEL PROCESO. - El Dr. Lorentz de la BASF, desarrolló valiosas contribuciones a este proceso. En una planta piloto con un lavado de gas a contracorriente, de acuerdo al proceso de la BASF en el cual se usa  $nC_4$  crudo del cracking, se obtuvo butadieno de una pureza especial. Esta operación mostró que la N-metilpirolidina que se usa como solvente es completamente estable en las condiciones de operación y no ocasiona problemas como la formación del polímero, cuando se usa una alimentación que contenga acetilenos.

La pureza del butadieno producido podía ser aproximadamente del 99.5 al 99.9%. La pérdida de butadieno durante el proceso de separación es del 1 al 2%.

Usando un control automático se hizo posible mejorar la calidad y uniformidad de los productos a la vez que se redujo el número de operarios.

La calidad del butadieno es muy satisfactoria para la producción de copolímeros SB. Por eso se usa en los procesos de polimerización para la producción del 1,4 cis polibutadieno, que usan un catalizador organo metálico de alta sensibilidad, que requieren un butadieno de una alta pureza y en donde el contenido de alenos y acetileno no debe ser mayor de 50 ppm.

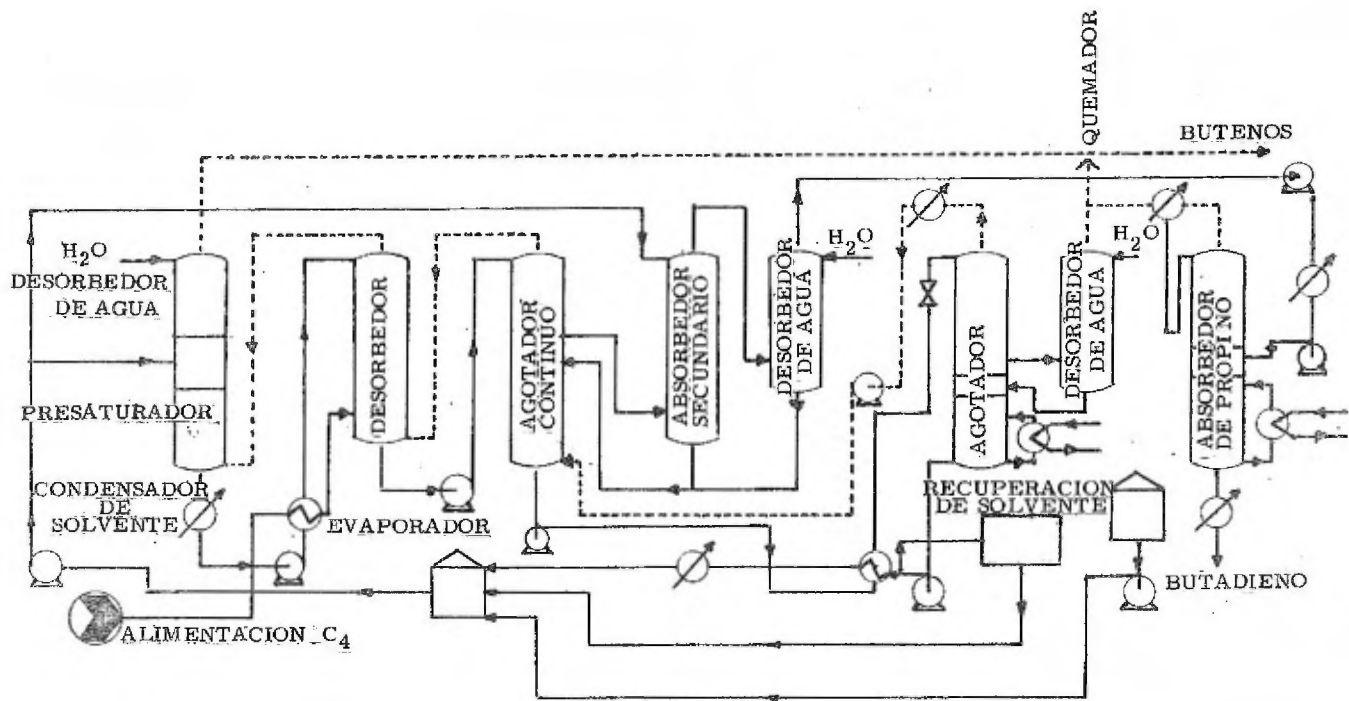


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO BASF PARA LA OBTENCION DE BUTADIENO

## RECUPERACION DE AZUFRE

GENERALIDADES. - Como la demanda de azufre es extremadamente alta, el precio también lo es. Es por esto que los procesadores de gas natural trataron de recuperar el azufre de una manera económica a partir de muchas corrientes que habían sido consideradas anteriormente.

Ellos se preguntaban cuáles eran los procesos más indicados, cuándo se podían aplicar, y cómo trabajaban. Estos procesos fueron presentados para preparar gases natural y sintético, aunque se dio mayor énfasis a la industria del gas natural.

Los procesos de recuperación de azufre más contemporáneos pueden clasificarse en 4 clases principales:

1) Conversión en seco en lecho catalítico (como el proceso Claus y el de oxidación directa). El proceso Claus modificado se usa para recuperar azufre de corrientes gaseosas de ácido conteniendo grandes cantidades de azufre. En general, el gas ácido puede contener 15% en mol o más de  $H_2S$  y menos del 2% en mol de hidrocarburos ligeros. La gran mayoría de todo el azufre recuperado se obtiene del gas natural en plantas que utilizan el proceso modificado de Claus.

El proceso de oxidación directa es una variación del proceso Claus, el cual se aplica a corrientes ácidas con pequeñas cantidades de  $H_2S$  y gran cantidad de hidrocarburos.

2) Conversión en seco en lecho de adsorción catalítica (tal como el proceso

Haines y el Shell de mallas moleculares). Estos procesos aún se encuentran en desarrollo, pero debe desarrollarse una tecnología adicional antes de que se puedan comercializar.

3) Oxidación de aire en un medio de absorción líquida (procesos Giammarco-Vetrocoke, Stretford, Lacy-Keller, Thylox, Perox y Ferrox). Varios de estos procesos se han desarrollado de manera comercial. Pueden considerarse para corrientes de gas ácidas que contengan bajas concentraciones de  $H_2S$  y un contenido no mayor de 10 a 15 TPD de azufre total.

4) Conversión directa en un medio de absorción líquida. (procesos tales como el Townsend y el Shell con una nueva patente concedida al C.H. Deal).

Estos procesos serán aplicables a fuentes de gas ácidas cuando se hayan desarrollado por completo.

Ofrecen ventajas económicas sobre los convencionales en ciertas aplicaciones. El manejo del azufre producido puede ser problemático para una producción en grandes cantidades.

#### ALGUNOS METODOS DE OBTENCION. -

1. - Proceso de oxidación directa. - La Pan American Petroleum Corporation, ha desarrollado este proceso para manejar corrientes ácidas de gas que contengan bajas concentraciones de  $H_2S$  (2 a 15% en mol) y relativamente grandes cantidades de hidrocarburos ligeros.

En este proceso la alimentación de gas ácido se precalienta y se pasa por uno o varios pasos de conversión catalítica, con condensación de azu



fre después de cada paso. Se añade aire en uno ó más pasos del proceso. La recuperación de azufre es del 80 al 85%. Los hidrocarburos insaturados, que se encuentran en los gases de salida, afectan al proceso, por lo que sólo son tolerables pequeñas cantidades. Por esto, el proceso no ha sido utilizado aún en refinerías.

2.- Proceso Haines - Este proceso utiliza mallas moleculares o zeolitas en la recuperación del azufre de gas ácido natural. El  $H_2S$  se absorbe del gas en un lecho de zeolitas, hasta que se satura. Luego se regenera el lecho con  $SO_2$  caliente, generado al quemarse una parte de la producción de azufre líquido. La zeolita cataliza la reacción de  $H_2S$  para producir azufre vapor. Los gases a la salida se enfrían y el azufre se condensa.

La planta piloto se probó en Canadá durante 1960 y 1961, usando una corriente de gas que contenía cantidades apreciables de hidrocarburos muy pesados. Aunque la regeneración de los lechos era imposible debido al ensuciamiento de la zeolita con estos hidrocarburos, no se han desarrollado trabajos recientes acerca de esto, ni tampoco se han instalado plantas comerciales que utilicen este proceso.

3.- Proceso Shell.- Este proceso utiliza mallas moleculares para recuperar más del 90% del azufre presente en el gas combustible. El azufre se convierte principalmente a  $H_2S$ , el cual se elimina de la corriente de gas por medio de una reacción catalítica con  $SO_2$  para formar azufre elemental. Los resultados del laboratorio justifican este proceso para trabajar a una escala de planta piloto, pero no una instalación comercial.

En casos en que el gas contenga apreciables cantidades de pesados e hidrocarburos no saturados, se prefiere pasarlo por lechos de adsorción de carbón de piedra para remover los hidrocarburos antes de que entren a la planta de azufre.

El flujo de corriente separada permite el paso de 2/3 partes del gas ácido del by-pass al quemador, decreciendo con esto la formación de carbono y sulfuro de carbono. El carbono causa un ensuciamiento del catalizador y el sulfuro es difícil de convertir a azufre elemental.

Las principales variables que deben tomarse en cuenta para el proceso, son las siguientes:

- a) Composición del gas ácido alimentado.
- b) Combustión del gas ácido.
- c) Temperatura del convertidor catalítico de gas alimentado.
- d) Velocidad de reacción en los convertidores.
- e) Temperaturas de condensación de azufre, etc.

Y las variables que deben tener mayor control son:

- a) La relación  $H_2S/SO_2$  de 2 a 1.
- b) La temperatura del convertidor.
- c) Las temperaturas de condensación de azufre.

Se han desarrollado estudios para la recuperación económica de azufre en plantas de azufre empacado. Estas plantas utilizan el calentador tipo Webb, el cual combina el horno del reactor, el calentador y los condensadores de azufre en un solo tanque. Es económico para plantas con una capacidad de

50 TPD ó menos.

En plantas de simulación del proceso de recuperación de azufre se han realizado estudios por medio de la computación para desarrollar el mejor de ellos. El proceso estudiado incluye tres pasos de condensación parcial y 2 pasos de reacción catalítica.

La reacción total puede considerarse como:



En la actualidad, la reacción total se lleva a cabo en dos pasos principales. Existe un tercer paso en donde el  $\text{H}_2\text{S}$  se oxida a  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .



Ocurre un cambio en la reacción con el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  restante.

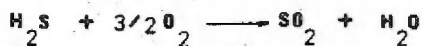


( las X se refieren al tipo molecular del vapor de azufre).

DESCRIPCION DEL PROCESO. - En el proceso cerca del 95% de  $H_2S$  alimentado se manda al horno. La alimentación restante se separa en los dos quemadores en línea auxiliares. Los quemadores calientan los vapores de los condensadores antes de entrar a los reactores catalíticos. Este precalentamiento de la alimentación a los reactores catalíticos previene la condensación de azufre en el lecho del catalizador y consecuentemente el envenenamiento del mismo.

Los efectos de las impurezas en la corriente de alimentación al igual que el sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono, son generalmente despreciables. Todos los hidrocarburos pasan a través de un quemador para completar la oxidación a  $CO_2$  y  $H_2O$ .

En este proceso el aire que se añade al horno y a los quemadores auxiliares es para producir la combustión completa del metano y para formar suficiente  $SO_2$  para la relación deseada de  $H_2S/SO_2$ . No ocurre una reacción posterior en los condensadores de azufre. Además no hay conversión de  $H_2S$  y  $SO_2$  a azufre en los quemadores auxiliares y parte del  $H_2S$  que entra a estos quemadores como alimentación reacciona para formar  $SO_2$ .



La reacción del  $SO_2$  formado con el  $H_2S$  ocurre en los reactores catalíticos.

En este proceso convencional de Claus, los gases a la salida del tercer condensador, se queman en un incinerador donde el  $H_2S$  se pasa a

SO<sub>2</sub>. Los gases finales resultantes se mandan acumular para dispersarse en la atmósfera.

Como de lo que se trata es de abatir la polución, se diseñó una mejor manera de almacenarlo para mantener un nivel bajo de concentración del SO<sub>2</sub>.

VENTAJAS DEL PROCESO. - Se han hecho estudios para cada planta para determinar el diseño óptimo de almacenamiento y el número de reactores catalíticos. Entre los factores considerados están las características de operación de la planta, precio del azufre recuperado, datos meteorológicos para situar la planta y las regulaciones de polución aplicadas a la localización. Por medio de estos estudios se ha hecho posible optimizar la recuperación de azufre y minimizar el grado de polución.

El proceso cuenta con algunas desventajas en lo que respecta a la corrosión. En la industria se tiende a utilizar los condensadores horizontales que tienen una sección de separación de vapor. Esto elimina los problemas de corrosión a diferencia de los condensadores verticales con una placa de tubos en la parte superior.

Esta placa puede estar sujeta a altas temperaturas, especialmente durante la regeneración del catalizador.

Esta placa puede no enfriarse apropiadamente debido a una acumulación de vapor sobrecalentado adyacente a ella. Este vapor no puede eliminar el calor rápidamente. Eventualmente esta placa puede no servir debido a la alta temperatura del azufre y a la corrosión.

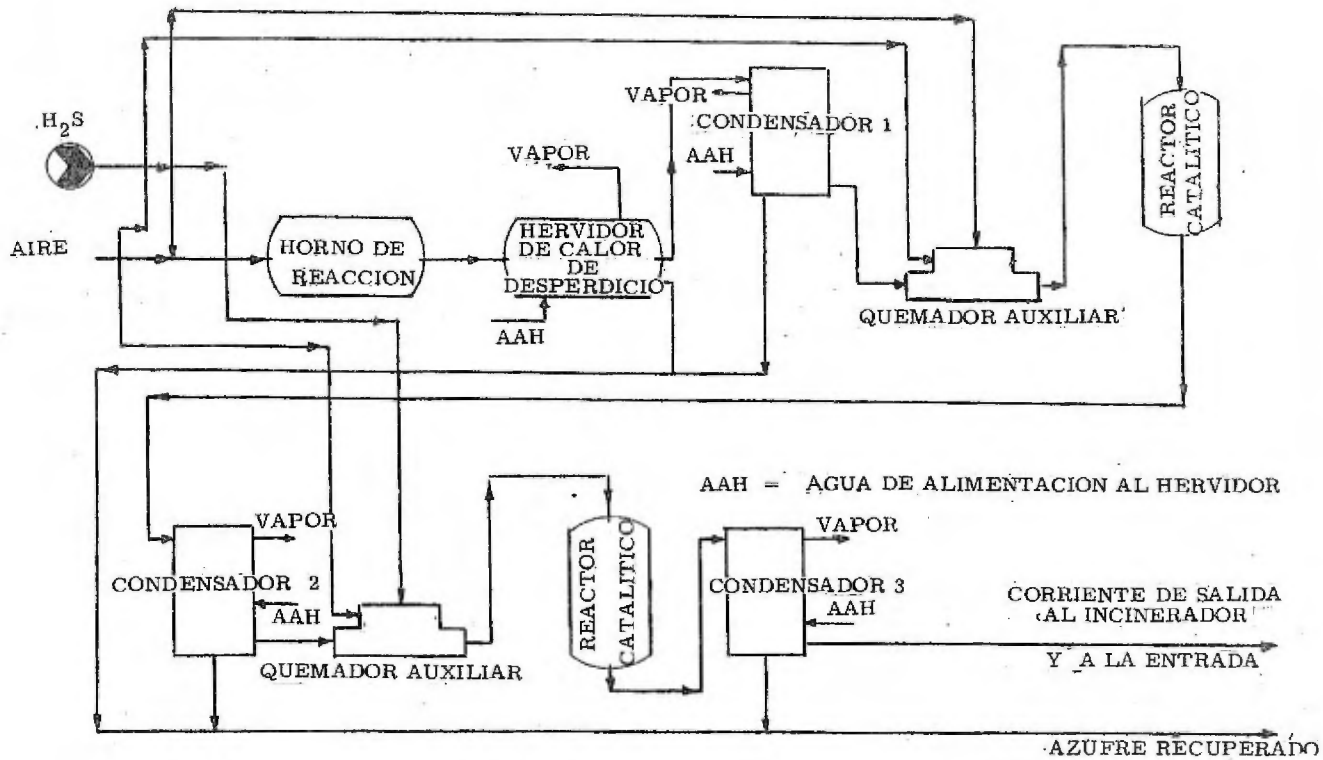


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO CLAUS MODIFICADO PARA LA RECUPERACION DE AZUFRE

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- Acetic Acid., Chemical and Process Engineering., págs. 49-56, oct. 1966.
- 2.- Banigan, T.F., Caprolactam via Diels Alder Aduucts of Butadiene I & EC Product Research and Develop ment., págs. 188-189., sept. 1967.
- 3.- Blicck de, J.L., Cijfer, H.J. and Jungerhans, R.R., Which feeds for olefins?, Hidrocarbon Processing, págs. 177-182., sept. 1971.
- 4.- Boas, A.H. and Andrade R.C., Simulate Sulfur Reco- very Plants., Hidrocarbon Processing., vol. 44 no. 7., págs. 81-84, mar. 1971.
- 5.- Buckley, J.A., Vinyl Chloride via Direct Chlorination and Oxycloirination., Chemical Enginnering., págs. 102-104, nov. 21, 1966.
- 6.- Cagas, K., Staud. and Lazorev, L., AC arc Cuts Acetylene Costs., Hidrocarbon Processing., Petroleum Refiner., vol. 41 no. 3., págs. 161-164., mar. 1962.
- 7.- Ciclohexane., New Fillip for Phenol., Chemical Week., págs. 159-160., nov. 23, 1963.
- 8.- Cook, L.H., Use These Design Criteria for Large Com- plete Recycle Urea Plants., Hidrocarbon Processing, vol. 45 no. 2., págs. 126-129., feb. 1966.
- 9.- Crossland, S., Process Liquid to SNG., Hidrocarbon Procesing., págs. 89-93., vol. 51 no. 4, abril 1972.

- 10.- Deanin, R.D., Vinyl Chloride- Propylene Copolimers., SPE Journal vol. 23 no. 5., págs. 50-53, mayo 1967.
- 11.- De Malde, M., Di Cio, A. and Mauri, M.M., New SNAM Process for Isoprene., Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner, págs. 149-152, julio, 1964.
- 12.- Details Given on Phenol Air - Oxidation Routes., C & EN., págs. 56-59, abril 27, 1964.
- 13.- Ellwood, P., Melamine Process Uses Low- Pressure Reactor to Achieve Low Costs., Chemical Engineering., vol. 75, no. 11., págs. 124-126, mayo 20, 1968.
- 14.- Gambro, J.A., Muenz, K. and Abrahams, M., Optimize ethylene complex., Hydrocarbon Processing., págs. 73-82., mar. 1972.
- 15.- Garabette, L.G., The Handling of Urea and Melamine., Hydrocarbon Processing, vol. 47 no. 10., págs. 96-100, oct. 1968.
- 16.- Gehrman, K. and Schmidt, H., Arc Acetylene Process., Hydrocarbon Processing., vol. 50 no. 6., págs. 133-136, junio 1971.
- 17.- Goar, G.B., Today's Sulfur Recovery Processes., Hydrocarbon Processing, vol. 47, no. 9., págs. 248-252, sept. 1968.
- 18.- Guadalupi, M. and Zardi, U., Here's SNAM New Urea Process., Hydrocarbon Processing, vol. 44 no. 7., págs. 131-133., julio 1965.
- 19.- Hart, F.E., Baker, N.C. and Williams, I., CRG Route to SNG., Hydrocarbon Processing, vol. 51 no. 4., págs. 97-101, abril 1972.



- 20.- Hinrichs, H., and Niedetzky, J., A New Type of Converter for Ammonia Synthesis., Angew. Chem. internat. Edit., vol 1 no. 4., págs. 206-207., abril 1962.
- 21.- Hohenschutz, H., von Kutepow, N. and Himmele, H., Newest acetic acid process., Hydrocarbon Processing, vol. 45 no. 11., págs. 141-144, nov. 1966.
- 22.- Kaeding, W.W., How Dow Makes Phenol from Toluene., Hydrocarbon Processing., vol. 43 no. 11., págs. 173-176, nov. 1964.
- 23.- Kroper, H. Weitz, H.M. and Wagner, U., New Butadiene Recovery Process., Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner., vol. 41 no. 11., págs. 191-196, nov. 1962.
- 24.- Klingman, G.E. and Schaaf R.P., Make SNG from Coal., Hydrocarbon Processing., vol. 51 no. 4 págs. 97-101., abril, 1972.
- 25.- Landau, R., Ethylene Oxide by Direct Oxidation., Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner., vol. 32 no. 9., págs. 146-158, sept. 1953.
- 26.- Lassau, C., Gaillard, J. and Sajus, L., New Catalyst for Hydrogenation., Hydrocarbon Processing., págs. 97-98., oct. 1971.
- 27.- New Route to Acetylene., The Oil and Gas Journal., págs. 92-93., Dic. 11. 1961.
- 28.- Okamoto, A., Total Recycle Process Melamina from Urea., Hydrocarbon Processing., págs. 156-158, nov. 1970.
- 29.- Pagani, G. and Zardi, U., New Separation process gives cheaper Ammonia., Hydrocarbon Processing págs. 106-110, julio, 1972.

- 30.- Patton, J.L., Grubb, G.C. and Stephenson K. F.,  
Newest Acetylene Process SBA-Kellog., Hydro-  
carbon Processing & Petroleum Refiner vol. 37,  
no. 11., págs. 180-186, nov. 1958.
- 31.- Predict Europe Butadiene Needs., Hydrocarbon  
Processing., págs. 135-136, mayo, 1971.
- 32.- Quartulli, O.J., Fleming, J.B. and Finneran, J.A.,  
Best Pressure for  $NH_3$  Plants?., Petrochemical  
Developments Handbook, Hydrocarbon Processing  
págs. 78-86., 1969.
- 33.- Reis, T., Compare Vinyl Acetate Processes., Petro-  
chemical Developments Handbook, Hydrocarbon  
Processing, págs. 20-22, 1969.
- 34.- Schmidt, A., New OSW Process Makes Melamine  
Direct from Urea., Petrochemical Developments  
Handbook, Hydrocarbon Processing., pág. 10, 1969.
- 35.- Schwarzmann, M., Make Melamine at Atmospheric  
Pressure., Hydrocarbon Processing., págs. 156-  
158, nov. 1970.
- 36.- Schwertel, W., Make Vinyl Acetate Via Ethylene.,  
Petrochemical Developments Handbook, Hydrocarbon  
Processing, págs. 108-112.,
- 37.- Sherwodd, P.W., Acetylene., Petroleum Processing.,  
págs. 89-93, junio, 1957.
- 38.- Sherwood, P.W., Phenol and Acetone via Cumene Hydro-  
peroxide., The Refining Engineer., págs. C-9, C-12.  
oct. 1958.
- 39.- Silsby, R. I. and Ockerbloom, N. E., Can Olefins Meet  
70's Needs?, Hydrocarbon Processing., págs. 83-88,  
marzo, 1972.

- 40.- Steinhofner, A., Fre, O. and Helmut, C., Make Ethylene from Crude oil., vol. 42 no. 7., Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner., págs. 119-124., julio 1963.
- 41.- Stobaugh, R.B., Allen, W.C. and Sternberg, V. R., Vinyl Acetate: How, Where, Who - Future. Hydrocarbon Processing., págs. 153-161., mayo, 1972.
- 42.- Stobaugh, R.B., Isoprene: How, Where, How- Future., Hydrocarbon Processing, vol. 46, no. 7., págs. 149-157, julio, 1967.
- 43.- Stobaugh, R.B., Ray, G.C. and Spinek, R.A., Ethylene Oxide: How, Where, Who - Future., Hydrocarbon Processing, vol. 49 no. 10, págs. 105-115, oct. 1970.
- 44.- Stobaugh, R. B., Butadienen; How, Where, Who - Future Hydrocarbon Processing, vol. 46, no. 6., págs. 141-149, junio 1967.
- 45.- Stobaugh, R.B., Phenol: How, Where, Who - Future., Hydrocarbon Processing, vol. 45 no. 1., págs. 143-152., enero, 1966.
- 46.- Stormont, D.H., Improved SBA-Kellogg process bring low Cost Acetylene., The Oil and Gas Journal., págs. 108-110., agosto, 13, 1962.
- 47.- Synthesis Gas. Hydrocarbon Processing, vol. 50 no. 11., págs. 210, 1971.
- 48.- Taverna, M. and Chiti, M., Compare Routes to Caprolactam., Hydrocarbon Processing., págs. 137-145., nov., 1970.
- 49.- Tecni - Chem. Developing Caprolactam Process., C & EN, págs. 52-53, junio 19, 1967.
- 50.- Unusual Reactants Highlight New Isoprene Process., Chemical Engineering., págs. 78-80., sept. 28, 1964.
- 51.- Van Amstel, A.P., New Data on Shell's Syn Gas Process. Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner., vol. 39 no. 3., págs. 151-152, mar. 1960.

- 52.- Van der Berg, G.J., Reinmuth, E.F. and Supp, E.,  
Oxo Shyntesis Gas., Chemical and Process Engi-  
neering., vol. 51, no. 8., págs. 53-57, agosto,  
1970.
- 53.- Van Hal, L.A., Dispose Of Soot by Recycle., Hydro  
carbon Processing, vol. 48, no. 12., págs. 111-  
112., dic., 1969.
- 54.- Vinyl Chloride., Chemical Safety Data Sheet., pág.  
5, feb. 1954.
- 55.- Vinyl Chloride., Hydrocarbon Processing., págs.  
220-223., nov. 1971.
- 56.- Vinyl Chloride from Ethylene., British Chemical Eng.  
Process Supplement., págs. 77-78., nov. 1967.
- 57.- Foreword  
Ammonia Synthesis Processes, USA.  
The European Chemical Industry  
págs. 2-5, 60-67. (1964).
- 58.- Guthrie, Virgil, B.  
Petroleum Products Handbook.  
Petrochemicals by William F. Bland  
Mc. Graw Hill Book Co. Inc.  
págs. 12.1 - 12.3., (1968).
- 59.- Manual of 124 Petrochemicals Flowsheets  
Chemical Engineering  
Mc Graw Hill Publication  
pág. 40.
- 60.- Naciones Unidas. Comisión Económica para América  
Latina Productos Químicos.- fabricación e indus-  
tria en América Latina. Las industrias químicas  
en América Latina y su evolución.  
págs. 177 - 178, 362 - 370. (1959-1967).
- 61.- Stobaugh, Robert E. Jr.  
Petrochemical Manufacturing & Marketing Guide  
Gulf Publishing Co.  
Vols. I y II., (1968).