

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

**ESTUDIO DE VIABILIDAD PARA LA INSTALACION DE UNA PLANTA DE ISOPRENO EN MEXICO.**

337

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A N**

**JAIME ALBERTO SOLIS ANGULO**  
**FRANCISCO JAVIER LARA**

**MEXICO, D. F.**

**1974**



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.

CLAS. Tosi  
ADQ. 1974  
FECH. 1974  
PROC. M.T. 157



QUÍMICA

PRESIDENTE: Ing. Jesús Vázquez Rojas

VOCAL: Ing. Eduardo Rojo y De Regil

JURADO ASIGNADO

SECRETARIO: Ing. Oscar E. Ruiz Camona

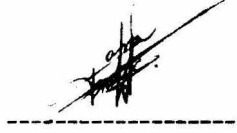
1ER. SUPLENTE: Ing. Lucía Arciniega Carrillo

2DO. SUPLENTE: Ing. Mario Ramírez y Otero


SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: México, D. F.

SUSTENTANTES:

  
-----  
Jaime Alberto Solís Angulo

  
-----  
Francisco Javier Lara

ASESOR DEL TEMA:

  
-----  
Ing. Oscar E. Ruiz Camona

**Con agradecimiento a la Universidad y  
a los profesores que nos formaron**

**A nuestro Maestro Asesor con gratitud:**

**Ing. Oscar E. Ruiz Carmona**

A mis Padres con profundo amor y agradecimiento  
por guiar y apoyar mis pasos con su cariño y  
sacrificios a la realización de mis anhelos.

Jaime Alberto

**Con amor y admiración a mis Padres que  
guían mi vida hacia una causa justa y  
como un tributo a su esfuerzo y sacrificio.**

**Francisco Javier**

A mi Tía Mimo con amor como una pequeña  
muestra de gratitud por el cariño con que  
siempre me ha apoyado y alentado.

Jaime Alberto



A mis hermanos con cariño:

Emma Rosa

Lila Georgina

Jorge Alejandro

Patricia Elizabeth

Claudia Gabriela

Jaime Alberto

Con sinceridad para:

Eduardo

Vicente

Tía Mimo

Jaime

Francisco Javier

A todos los que me dieron algo de sí mismos  
y han dejado huella en mí

Francisco Javier

## C O N T E N I D O

CAPITULO I: INTRODUCCION	1
CAPITULO II: ANTECEDENTES Y PROPIEDADES DEL ISOPRENO	2
1.- Antecedentes Históricos	2
2.- Estructura	3
3.- Propiedades Físicas	4
4.- Propiedades Químicas	5
5.- Reacciones de Polimerización	6
6.- Diferentes Tipos de Catálisis	7
7.- Especificaciones Comerciales del Isopreno	9
8.- Seguridad y Manejo	9
9.- Usos	10
CAPITULO III: GENERALIDADES TECNICAS DE LOS PROCESOS QUE MANUFACTURAN ISOPRENO	13
1.- Procesos de Extracción	13
a.- Purificación de Isopreno por Destilación Extractiva, Atlantic Richfield Co.(ARCO)	15
b.- Extracción de Isopreno, Nippon-Zeon	17
c.- Extracción de Isoamilenos ARCO/Stratford	19
2.- Procesos de Deshidrogenación	20
a.- Deshidrogenación de Isoamilenos, Dow Che mical Co.	21
b.- Deshidrogenación de Isoamilenos, Shell Development Corp.	21
c.- Deshidrogenación de Isopentanos-Isopen- tenos, Houdry Process Corp.	23
d.- Deshidrogenación Oxidativa	26
3.- Procesos de Síntesis	28
a.- A partir de Isobutileno y Formaldehido, Institut Francais du Petrole (IFP)	28
b.- A partir de Isobutileno y Formaldehido, B a y e r	36
c.- A partir de Isobutileno y Formaldehido, Power Gas Co- Licensintorg	38
d.- A partir de Isobutileno y Formaldehido, Marathon Oil Corp.	41
e.- A partir de Isobutileno y Formaldehido, Sumitono	50

f.- A partir de propileno, Goodyear/S.D.	50
g.- A partir de Acetona y Acetileno, SNAM-Progetti	56
4.- Purificación Final del Isopreno	62
5.- Diagramas de Flujo de los Procesos	64-A
CAPITULO IV: ANALISIS DE MERCADO EN MEXICO	65
1.- Importaciones	65
a.- Hule Natural	65
b.- Hules Sintéticos	66
2.- Producción Nacional	66
a.- Hule Natural	66
b.- Hules Sintéticos	67
3.- Exportaciones	69
a.- Hule Natural	69
b.- Hules Sintéticos	69
4.- Consumo Nacional Aparente	69
a.- Hule Natural	69
b.- Hules Sintéticos	69
5.- Principales Consumidores	70
6.- Proyecciones	71
7.- Precio del Hule Natural en el Mercado Nacional	72
8.- Tablas	72-A
CAPITULO V: ASPECTOS ECONOMICOS DE LOS PROCESOS EXISTENTES	73
1.- Proceso SNAM Progetti	74
2.- Proceso Goodyear/S.D.	74
3.- Proceso del IFP	75
4.- Proceso Bayer	75
5.- Proceso URSS (Power Gas Co.)	76
6.- Proceso Marathon Oil Corp.	76
7.- Proceso Houdry Corp.	77

8.-	Proceso Dow Chemical Co.	78
9.-	Proceso ARCO/Stratford	78
10.-	Proceso de Destilación Extractiva ARCO	79
11.-	Proceso Combinado Dow-ARCO(Shell)	82
12.-	Proceso Combinado Houdry-ARCO	83
13.-	Proceso Nippon-Zeon (BASF)	83
14.-	Inversión en Planta para una Capa- cidad de producción de 60,000 ton/ año (Base 1972)	85
CAPITULO VI: ANALISIS DE LOS PROCESOS		87
1.-	Proceso SNAM Progetti	88
2.-	Proceso Goodyear/S.D.	90
3.-	Proceso del IFP	92
4.-	Proceso Bayer	94
5.-	Proceso URSS (Power Gas Co.)	96
6.-	Proceso Marathon Oil Corp.	97
7.-	Proceso Houdry Corp.	99
8.-	Proceso Dow-Shell	101
9.-	Proceso ARCO/Stratford	102
10.-	Proceso de Purificación ARCO	104
11.-	Proceso Combinado Houdry-ARCO	108
12.-	Proceso Combinado Dow-Shell- ARCO	108
13.-	Proceso Nippon-Zeon	109
14.-	Disponibilidad de Materias Primas en México	111
15.-	Instalaciones Necesarias para Pro- ducir las Materias Primas en México	114
16.-	Capacidades Actuales y en Construc- ción de las fracciones C <sub>4</sub> y C <sub>5</sub>	122
CAPITULO VII: CONCLUSIONES		124
1.-	Capítulos I y II	124
2.-	Capítulo III	124
a.-	Procesos Seleccionados	124
3.-	Capítulo IV	125
a.-	Consumo	125
b.-	Precios	126
4.-	Capítulos V y VI	127
a.-	Materias Primas	127
b.-	Localización de la Planta	127
c.-	Costos	127

8.- Proceso Dow Chemical Co.	78
9.- Proceso ARCO/Stratford	78
10.- Proceso de Destilación Extractiva ARCO	79
11.- Proceso Combinado Dow-ARCO(Shell)	82
12.- Proceso Combinado Houdry-ARCO	83
13.- Proceso Nippon-Zeon (BASF)	83
14.- Inversión en Planta para una Capa- cidad de producción de 60,000 ton/ año (Base 1972)	85
 CAPITULO VI: ANALISIS DE LOS PROCESOS	 87
1.- Proceso SNAM Progetti	88
2.- Proceso Goodyear/S.D.	90
3.- Proceso del IFP	92
4.- Proceso Bayer	94
5.- Proceso URSS (Power Gas Co.)	96
6.- Proceso Marathon Oil Corp.	97
7.- Proceso Houdry Corp.	99
8.- Proceso Dow-Shell	101
9.- Proceso ARCO/Stratford	102
10.- Proceso de Purificación ARCO	104
11.- Proceso Combinado Houdry-ARCO	108
12.- Proceso Combinado Dow-Shell- ARCO	108
13.- Proceso Nippon-Zeon	109
14.- Disponibilidad de Materias Primas en México	111
15.- Instalaciones Necesarias para Pro- ducir las Materias Primas en México	114
16.- Capacidades Actuales y en Construc- ción de las fracciones C <sub>4</sub> y C <sub>5</sub>	122
 CAPITULO VII: CONCLUSIONES	 124
1.- Capítulos I y II	124
2.- Capítulo III	124
a.- Procesos Seleccionados	124
3.- Capítulo IV	125
a.- Consumo	125
b.- Precios	126
4.- Capítulos V y VI	127
a.- Materias Primas	127
b.- Localización de la Planta	127
c.- Costos	127

d.- Capacidad de la Planta	128
e.- Inversión de Planta Estimada de los Procesos Seleccionados para 1973	129
f.- Notas y Comentarios	129
g.- Cuadros Sinópticos Técnicos y Económicos	129-A

#### BIBLIOGRAFIA



## C A P I T U L O I

## I N T R O D U C C I O N

En la época actual nos encontramos afectados por la creciente dificultad para el abastecimiento de materias primas de la industria. Nuestro país no es una excepción de este fenómeno que origina tener que hacer frente a la necesidad de buscar nuevos horizontes.

En años recientes se ha incrementado la desproporción entre la demanda y la producción del hule natural, a un punto tal, que las grandes importaciones hacen pensar en la manera de elaborarlo en forma sintética.

Por estas razones, este estudio se encausa a la producción del monómero del hule natural. Se realizará un análisis técnico y económico de los procesos existentes que manufacturan al isopreno, para determinar la viabilidad de instalar una planta en el país, definiendo que dicho análisis estará en función de las materias primas y servicios auxiliares con que disponemos. Sabemos además, que este tipo de instalaciones tienen que estar enlazadas con otra clase de plantas en su integración.

En base a estas premisas se sustentará la temática de resolución del problema que determine la proyección y desarrollo del isopreno en México.

## CAPITULO II

### ANTECEDENTES Y PROPIEDADES DEL ISOPRENO

#### Antecedentes:

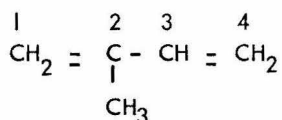
El Isopreno se obtuvo originalmente por la pirólisis del hule natural realizada por Greville Williams en 1860. En 1875, G. Bouchardat manifestó que el hule natural era un polímero del isopreno. W.A. Tilden en 1882, observó que el isopreno se transformaba en hule de la India o Caucho en contacto con ácido clorhídrico concentrado o cloruro de nitrosilo, de esta manera se dedujo su estructura, al pirolizar los vapores de turpentina en 1884. Posteriormente, en 1892, se descubrió que el polímero obtenido en largas etapas de elaboración, podía vulcanizarse con azufre. En 1910, F.E. Matthews trabajó con la firma Strange y Graham en la producción y polimerización de dienos y encontró que el sodio iniciaba en forma relativa, la polimerización rápida y completa del isopreno. En el mismo año, C.P. Harris independientemente de los estudios de Matthews descubrió este fenómeno y además encontró, que la polimerización podía efectuarse por calentamiento con ácido acético.

Sin embargo, los primeros polímeros no tuvieron semejanza con el hule natural debido a que no tenían la estructura regular Cis 1,4. Su interés comercial fue moderado utilizándose únicamente para copolimerizaciones con isobutileno en la manufactura del hule butilo.

La introducción de los sistemas catalíticos estereoespecíficos en las polimerizaciones (Ziegler-Natta y Litio Aniónicos) en los primeros años de 1950, permitieron que todo el isopreno se polimerizará a Cis 1,4 poliisopreno. La producción del monómero de isopreno se inició por las compañías Firestone, Goodrich y Goodyear en los Estados Unidos en los años de 1954 y 1955. Los primeros éxitos comerciales del Cis poliisopreno se reportaron en 1959. (Referencias 12 y 41 de la Bibliografía)

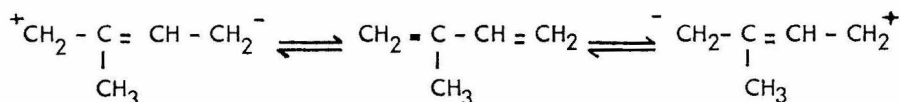
## Estructura:

El isopreno muestra la siguiente formulación:



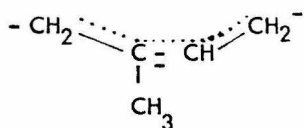
2 metil 1,3 butadieno

Este posee un sistema de doble enlace conjugado que permite considerarlo como un híbrido de resonancia en las siguientes estructuras:

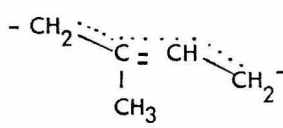


Desde el enlace central, se tiene un cierto carácter de doble enlace cisoidal y transoidal. La pregunta de cual estructura se prefiere, no está aún completamente definida. Varios investigadores han reportado ultimamente un predominio de la estructura trans en contradicción con los primeros estudios.

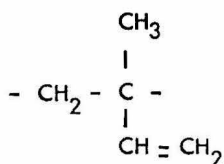
Las unidades fundamentales más simples son:



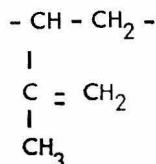
Cis 1,4



Trans 1,4



1,2 o Vinil



3,4

Los hules sintéticos de isopreno contienen de 90 a 99% de unidades Cis 1,4 isopreno arregladas cabeza con cola como en el hule natural; de 0 a 8% de unidades trans 1,4; de 0 a 3% de unidades 1,2 o vinil y de 1 a 7% de unidades 3,4; aunque las proporciones de estructuras trans y vinil son generalmente nulas o muy pequeñas.

El poli-isopreno sintético trans 1,4 no es como el hule natural, pero si se asemeja a la gutta percha o a la balata.

#### Propiedades Físicas:

El isopreno es un líquido volátil incoloro a la luz ambar, translúcido. Es una - sustancia algo elástica semejante al hule natural molido (masticado), no es pegajoso y no demuestra debilidad. Es soluble en muchos hidrocarburos líquidos comunes al igual - que el hule natural, insoluble en agua. Forma azeótropos binarios y terciarios.

Punto de Ebullición a 760 mm de Hg .....	34.067°C
Punto de Congelación a 760 mm de Hg .....	- 145.950°C
Índice de Refracción a 20°C .....	1.42194
Densidad a 20°C .....	0.68095 g/ml
a 25°C .....	0.67587 g/ml
Calor de Formación a 25°C (gas) .....	- 18.10 Kcal / mol
(líquido) .....	- 11.80 Kcal / mol
Energía Libre de Formación a 25°C .....	- 34.87 Kcal / mol
Densidad Relativa Estandar .....	0.92

Una serie de gráficas de las principales propiedades físicas tanto del isopreno - como de los materiales involucrados en su manufactura se pueden consultar en la referencia 4 de la bibliografía.

Peso Molecular: Su peso molecular promedio esta en el intervalo de  $5 \times 10^4$  y  $5 \times 10^6$  con un grado de polimerización de 750 a 85,000 unidades. Según el método de preparación las unidades promedio van desde (a viscosidad promedio) 77,000 a  $2.5 \times 10^6$  y de 135,000 (a peso promedio) a  $2.75 \times 10^6$ . Si se utiliza al Litio como catalizador, los va

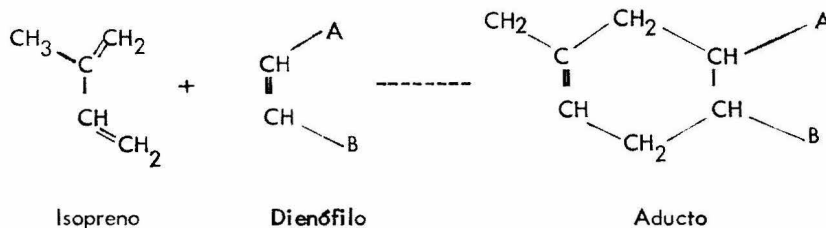
lores anteriores son más elevados. El contenido de gel en el polímero se encuentra en el intervalo de 0 a 20%.

Si usted desea datos sobre el análisis de su estructura a los Rayos X, absorción de agua, propiedades térmicas, eléctricas, mecánicas, plastificantes, identificación, procesamiento, compuestos y vulcanización y notas adicionales sobre compuestos de interés comercial, favor de consultar la referencia 41 de la bibliografía.

Propiedades Químicas:

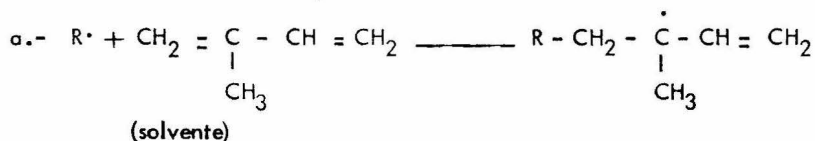
Conforme a su carácter estructural el isopreno sufre las siguientes reacciones:

1.- Condensación de Diels Alder: Estas reacciones son del tipo general:



A los materiales que reaccionan con el isopreno se les conoce como dienófilos. La reacción es rápida dependiendo de la naturaleza del dienófilo y normalmente no se requiere un catalizador. Los sustituyentes A y B en el aducto, retienen su configuración relativa al doble enlace original presente en el dienófilo.

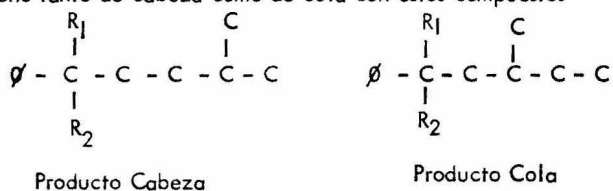
2.- Reacciones con radicales Libres: Varios radicales libres reaccionan con el isopreno por medio de dos mecanismos competitivos:



La velocidad de estas reacciones con el isopreno son mucho más grandes que la del ataque sobre el solvente.

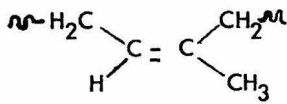
3.- Reacciona también con Halógenos y Compuestos Halogenados: Estas reacciones se llevan a cabo por un mecanismo de adición esencialmente sobre la posición 1,2 con una subsecuente isomerización. La catálisis con HCl nos lleva a la formación del producto de adición 1,4.

4.- Reacciones con Hidrocarburos: La reacción de isopreno con tolueno, benceno o isopropil benceno, se cataliza por la presencia de sodio o potasio. Se obtienen adiciones del isopreno tanto de cabeza como de cola con estos compuestos

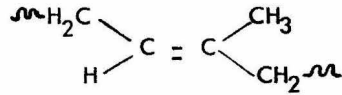


5.- Reacciones con Otros Compuestos: Como son principalmente, **aminas** primarias y secundarias así como con dietilamina, pirrolidona y piperidina; **formaldehído** en presencia de ácido clorhídrico; con acetona en presencia de sodio; con fenol en presencia de fenóxido de aluminio o ácido fosfórico; con nitrosobenceno en presencia de cloroformo; con dióxido de nitrógeno; con diborano y compuestos silánicos, además de los reactivos de Grignard.

6.- Reacciones de Polimerización: El isopreno puede polimerizarse bajo varias condiciones; la adición puede efectuarse tanto por la posición 1,4 como por la vinil. La adición en la posición 1,4 permite dos posibles estructuras que difieren en la configuración del doble enlace permanente en la cadena.

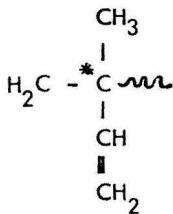


Cis 1,4

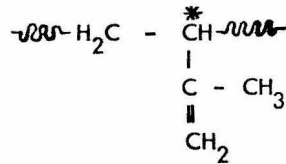


Trans 1,4

La vinil adición puede producir además dos posibles estructuras de acuerdo a que doble enlace toma parte en la reacción de polimerización, el 1,2 o el 3,4.



1,2 o Vinil



3,4

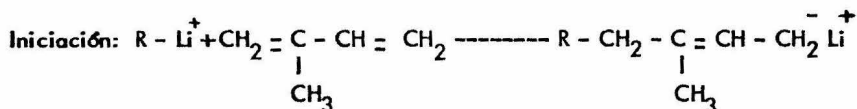
Las consideraciones simétricas del caso conducen a una mayor complejidad en las estructuras. Cualquiera de estos 4 residuos monoméricos pueden arreglarse en una cadena polimérica, ya sea Cabeza con Cabeza o Cola con Cabeza. También las dos formas vinílicas Cabeza con Cola pueden existir con estructuras sindio, iso o atácticas, debido a la presencia de un carbón asimétrico (marcado con un asterisco). Las posibles estructuras se analizan al espectro infra-rojo o por resonancia magnética nuclear.

Diferentes tipos de Catálisis:

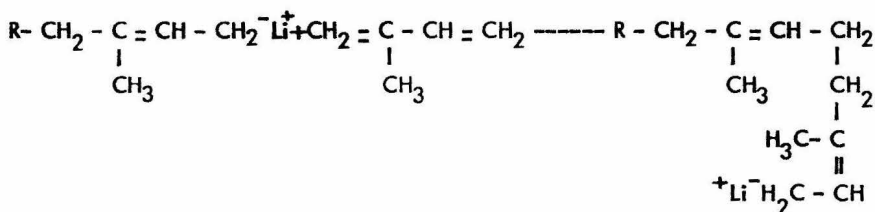
a.- Polimerizaciones Iniciadas por Metales Alcalinos: Esta se efectúa en presencia de finas dispersiones de metales alcalinos. El material catalizado por el Litio es el que posee un contenido mayor en estructuras cis 1,4 isopreno (94%).

b.- Polimerizaciones Iniciadas por Compuestos de Metales Organoalcalinos: El isopreno

polimeriza bajo condiciones anaeróbicas en presencia de numerosos compuestos organometálicos alcalinos solubles. En particular, las polimerizaciones utilizan litioalquilo como iniciadores. En un solvente de hidrocarburos, la reacción procede en dos etapas:



Propagación:



c.- Polimerizaciones Iniciadas por Catalizadores Alifínicos: la polimerización del isopreno se acompaña por el uso de un catalizador complejo, consistente en la combinación de un alcoholato sódico, un compuesto organosódico insaturado y una sal de haluro. Estas combinaciones se conocen como catalizadores Alifín, nombre derivado por sus constituyentes, alcoholato y olefinas.

d.- Polimerizaciones Iniciadas por Oxidos Metálicos: Esta se realiza en una mezcla de aluminio y óxido de molibdeno como catalizador. Los productos son materiales de bajo peso molecular.

e.- Polimerizaciones Iniciadas por Catalizadores Ziegler-Natta: En general, estos catalizadores son compuestos formados de mezclas de alquil aluminio ( el Zinc y el litio alquilo también se han utilizado) con compuestos de metales de transición encontrados en los grupos IV a VI de la tabla periódica. La polimerización se promueve por el alquil-aluminio, mientras que los compuestos de metales de transición, aparentemente contro-



lan la extensión a la cual esta procede.

f.- Polimerizaciones en Sistemas de Emulsión: El isopreno puede ser dispersado en agua por la acción de jabones o emulsificantes. Las emulsiones producidas pueden ser polimerizadas por el uso de radicales libres como iniciadores:

NOTA: Ejemplos, datos específicos y descripción de las reacciones químicas y de polimerización puede usted consultarlos ampliamente en las referencias 12 y 41 de la bibliografía.

Especificaciones para un Isopreno Comercial:

	<u>Especificación de Venta</u>		Valores Típicos
	Min	Max	
% en peso de Isopreno	99.5	-----	99.7
Ppm de Acetileno	-----	50	nulo
Ppm de Ciclopentadieno	-----	50	Menor de 10
Ppm de Pentadienos	-----	150	nulo
Ppm de Inhibidor(P-terbutilcatecol)TBC	200	300	250
Carga en Carro Tanque:			
a.-Vapor de Isopreno Líquido en Carro Tanque Lleno % en Vol. de O <sub>2</sub>	-----	0.3	0.1
b.-Vapor de Isopreno en Carro Tanque sin carga % en Vol. de O <sub>2</sub>	-----	0.2	0.01

La cantidad de dímero producido de isopreno, esta en función de la temperatura manifiesta durante el tiempo de almacenamiento. La velocidad de formación del dímero es:

Temperatura en °C	% de Isopreno Dimerizado por Hora
20	0.000017
40	0.00019
60	0.0021
80	0.023
100	0.25

Seguridad y Manejo: (12)

El isopreno no presenta serias intoxicaciones al azar en su manejo. Sin embargo,

el isopreno irrita a la membrana mucosa de los ojos, nariz y vías respiratorias. No hay referencias de la exposición humana, pero concentraciones de 5% en el aire son fatales para los ratones. Como el butadieno, el isopreno forma peróxidos cuando se expone al aire en ausencia de inhibidores tales como: p-terbutilcatecol(TBC), Hidroquinona, N-fenil 1 naftilamina, etc. Los productos de oxidación del isopreno se han estudiado brevemente. La solución de peróxido (17% en peso) preparado por el paso del  $O_2$  a través del isopreno no inhibido y a temperatura ambiente, falló a la detonación en 12 experimentos, en un aparato que prueba la disminución del peso. Sin embargo, el peróxido polimérico gomoso, obtenido por la evaporación del isopreno, detonó en 3 experimentos sucesivos.

Se recomienda que el isopreno se almacene bajo una atmósfera inerte ( $N_2$ ) con al menos 50 ppm de TBC presentes. Ordinariamente, 200 ppm de terbutilcatecol se adicionan al isopreno almacenado. La concentración deberá chequearse periódicamente y será restaurada antes de que descienda de las 50 ppm.

Una reacción al azar de isopreno con ozono se reportó: la mezcla de reacción producida cuando 1 gramo de isopreno en 50 ml de n-heptano, fue ozonolizada a  $-78^\circ C$ , esta explotó dos minutos después de separarla del baño frío. Cuando se efectuó la ozonólisis a temperatura ambiente no ocurrió ninguna explosión.

Usos del Isopreno:

Casi todo el isopreno producido se polimeriza a los tres siguientes productos:

- a.- Cis 1,4 poli-isopreno
- b.- Trans 1,4 poli-isopreno
- c.- Hule Butilo

El Cis poli-isopreno es el más utilizado. Posee un alto contenido de unidades -

cis 1,4 isopreno por lo que sus propiedades son las más similares al hule natural que los otros elastómeros sintéticos.

La cantidad consumida de trans poliisopreno es casi despreciable.

En la manufactura del hule butilo, una pequeña cantidad de isopreno se copolimeriza con isobutileno para producir sitios de insaturación para la subsecuente vulcanización.

Debido a su baja histéresis (al elevar la temperatura) y al mantenimiento de sus propiedades tensoras a temperaturas relativamente altas, se utiliza en aeroplanos, autobuses, en la milicia, en plataformas para carros, acotamientos y en llantas donde generalmente esta unido al hule natural o al hule de butadieno estireno. Los compuestos vulcanizados no rellenos, se utilizan en bandas de hule y fibras. Se aplica también en motores, montajes, zapatos, tacones y en el moldeado directo de suelas, en la ebonita, en el aislado de alambres y cables (por su menor absorción de agua que el hule natural), en adhesivos, guantes y cirugía.

Hule Espuma: Se usa solo o unido con butadieno-estireno en un latex de copolímero. Da una rápida gelación, mayor resistencia al calor humedo, da una más blanda y resilente espuma, así como ofrece también una menor disminución (membr) durante la vulcanización que el latex natural. El producto puede contener grandes cargas de rellenos los cuales son una ventaja para las espumas de sostén o para los asientos.

Artículos Sumergibles: La descomposición es grande debido al gran tamaño de las partículas y al bajo contenido de jabón. La baja dureza de las películas vulcanizadas, resulta ventajosa en la fabricación de pelotas, guantes de cirugía, así como también en los guantes de electricistas gracias a su baja absorción de agua.

**Adhesivos:** La ausencia de ácidos grasos (como los presentes en el latex natural) mejora la adhesión, pegajosidad y rápido agarre.

**Estrudado de Fibras:** Ofrece una mejor coloración que el latex natural, de baja histéresis y conjuntabilidad.

**Ahulado:** Las fibras se combinan más rápidamente debido a que el hule vulcanizado es más plástico bajo presión.

**Otros Usos:** En tapetes, asientos y sostenes, en la fabricación de moldes, etc., El isopreno puede vulcanizarse a la etapa de ebonita. (Referencias 12, 41 de la Bibliografía)

**Vocabulario:**

**Atáctico:** Que no se afecta por los factores externos

**Isotáctico:** Se afecta igualmente por factores externos en cualquier posición.

**Sindiotáctico:** Afectabilidad externa en una sola posición.

**Histéresis:** Retraso de las variaciones de imantación de un cuerpo magnético con respecto a las de campo de imantación.

**Ebonita:** Caucho endurecido por la vulcanización, se usa para hacer peines, discos, etc.

GENERALIDADES TECNICAS DE LOS PROCESOS QUE  
MANUFACTURAN ISOPRENO

Los caminos que conducen a la elaboración del monómero de isopreno se dividen en tres tipos:

- 1.- Procesos de Extracción
- 2.- Procesos de Deshidrogenación de Hidrocarburos  $C_5$
- 3.- Procesos de Síntesis

La destilación destructiva del hule natural produce principalmente isopreno,  $C_5 H_8$ , y hule natural. En efecto, contiene de 92 a 94% de un dieno polimerizado de la forma general  $(C_5 H_8)_n$ .

En contraste con los procesos de polimerización por emulsión, los cuales no requieren usualmente de un monómero de alta pureza, las polimerizaciones estereoespecíficas son muy sensibles a las trazas de impurezas. Todas las impurezas no son igualmente nocivas, y su papel exacto no está aún bien entendido. Varios procesos de polimerización utilizan en general las siguientes especificaciones de pureza:

Isopreno .....	Mayor de 99.4%
Olefinas .....	Menor de 0.6%
Ciclopentadieno .....	Menos de 50 ppm
Hidrocarburos Acetilénicos .....	Menos de 50 ppm
Butino 2 .....	Menos de 50 ppm
Ciclopenteno .....	Menos de 100 ppm
1,3 Butadieno .....	Bajo contenido

Deberá estar prácticamente ausente de Azufre, Nitrógeno, Fósforo, Oxígeno, Hidrógeno y Agua (l).

PROCESOS DE EXTRACCION

Existen 12 hidrocarburos  $C_5$  con puntos de ebullición entre 27.9 y 49.3°C. La destilación simple de esta mezcla resulta complicada debido a que el isopreno forma -

azeótropos con 4 de estos hidrocarburos, mientras que los pentanos también forman azeótropos con los dos butilenos. Teóricamente se puede obtener de 94 a 95% de isopreno por destilación fraccionada de una mezcla de fracciones  $C_5$  en una columna de 60 platos teóricos con un cociente de reflujo de 60:70 ; aunque otros métodos son necesarios para alcanzar una alta pureza (1).

1.- Quimisorción: Se ha probado con  $SO_2$  pero solo tiene aplicación en el laboratorio. La reacción con solventes de acetato de cobre amoniacal se ha utilizado en el viejo proceso de la Esso para la purificación del butadieno. Se estudió en los Estados Unidos y en Rusia pero no tuvo aplicación comercial.

2.- Destilación Azeotrópica: Es en principio, posible con acetona, metil formiato, óxido de propileno, isopropilamina, etc., pero el grado de pureza alcanzado no resulta satisfactorio.

3.- Destilación Extractiva: Es el método utilizado principalmente en la industria. Los diferentes procesos desarrollados difieren en el solvente utilizado, en los aditivos y en el grado de dilución con agua. Los principales solventes son aprotónicos:

- a.- Dimetil Formamida (DMF): Japón, URSS y Rumania
- b.- N-Metil Pirrolidona (NMP): Bayer, BASF, Erdölchemie y Lurgi en Alemania.
- c.- Acetonitrilo (AN): URSS y en EUA por la ARCO, Esso y Shell con mayor o menor cantidad de agua, mientras que la acetona, el furfural y el formiato de metilo también se han sugerido.

El solvente es necesario para facilitar la separación de las olefinas, diolefinas y acetilenos, así como para la separación de las diolefinas de sí mismas. La separación del butadieno se realiza con suficiencia en dos etapas:

- 1.- Lavado en fase vapor a contracorriente y
- 2.- Aplicación de la destilación extractiva.

La separación del isopreno requiere de 5 etapas por dos razones:

- 1.- Su concentración en la mezcla es generalmente baja y
- 2.- El número de isómeros en las fracciones  $C_5$  con cerrado punto de ebullición es mucho mayor que en las fracciones  $C_4$ .

Isopreno en Fuentes de Fraccionadores: La desintegración al vapor de la nafta produce fracciones  $C_4$  y  $C_5$  conteniendo principalmente butadienos e isopreno, mientras que la desintegración catalítica produce butilenos e isoamilenos (estos también están presentes en pequeñas cantidades en el flujo de la desintegración al vapor de la nafta).

Una fracción típica de la desintegración al vapor contiene los siguientes componentes:

Pentenos .....	50%
Isopreno .....	14%
Isoamileno .....	12%
Pentadieno .....	9%
Ciclopentadieno .....	7.5%
Otras fracciones $C_5$ ...	7.5%

Esta fracción representa entre el 5 y 20% de la cantidad de etileno producida - de manera que el rendimiento disponible del isopreno sea del 1 al 3% de etileno producido. Se necesita una capacidad de 750,000 ton/año de etileno para tener 20,000 ton/año de isopreno (1,17).

**PROCESO DE DESTILACION EXTRACTIVA DE LA ARCO (1,17).** Este proceso utiliza al acetónitrilo como solvente de extracción. En la primera etapa, es necesario separar al ciclopentadieno (CPD) y a las fracciones  $C_6$  de la alimentación con un perfecto control del nivel de ensuciamiento en los equipos de calentamiento. El ciclopentadieno al

dimerizarse rápidamente, puede fácilmente separarse del bloque al calentar las fracciones  $C_5$  de hidrocarburos y someterlas a destilación para separar al ciclopentadieno dimerizado junto con los fondos de fracciones  $C_6$ . El CPD puede recuperarse como un subproducto valioso.

En la segunda etapa del proceso, las fracciones  $C_4$  se separan en un desbutanizador y el flujo  $C_5$  se alimentará entonces a la torre de destilación extractiva donde se pone en contacto con el acetonitrilo para virtualmente separar selectivamente a las parafinas y mono-olefinas por el domo de la columna, mientras que los dienos y acetilenos se concentran y toman del fondo en solución. El flujo del domo se lava con agua para separar al solvente (AN) y poder recircularlo. La solución del fondo se somete a un fraccionamiento exhaustivo para separar a los hidrocarburos que salen por el domo del solvente. El solvente empobrecido en hidrocarburos se separa del fondo, se enfría y recircula por el domo de una columna de extracción. Una columna de recuperación de solvente reconcentra la mezcla de acetonitrilo/agua, mientras que un regenerador separa a los productos de degradación del solvente para controlar el nivel de materiales de alto punto de ebullición en el solvente circulante.

En la tercera etapa, los hidrocarburos en solución que salen del domo de la columna de recuperación del solvente, se lavan también con agua para recuperar las cantidades de solvente que se hayan arrastrado. Estos hidrocarburos se separan posteriormente por superfraccionamiento. Los acetilenos, principalmente el isopropil y el isopropenil acetileno, se separan por el domo de la columna junto con algo de 1,4 butadieno. Otros dienos  $C_5$  se separan por el fondo de la columna fraccionadora de dienos, mientras que el isopreno se recupera por el domo. Los efluentes de los dispositivos de lavado con agua, se procesan para recuperar el contenido de acetonitrilo que puedan llevar.



**PROCESO DE EXTRACCIÓN JAPONES CON DMF (1,3I).** El proceso tiene algo en común con la mejor conocida tecnología del butadieno. En efecto, el proceso del isopreno se desarrolló como una prolongación de la extracción del butadieno. Se dice que este proceso es accesible a las fracciones  $C_5$  no solo de la desintegración al vapor de la nafta sino también de las obtenidas por la deshidrogenación de isopentanos-isoamilenos.

**Diagrama de Flujo:** El proceso emplea dos etapas de destilación extractiva, en ambas se utiliza a la DMF. Cada columna de destilación extractiva concurre a un fraccionador.

La alimentación de las fracciones  $C_5$  con un contenido del 10 al 20% de isopreno entra a la primera columna de destilación extractiva de 93 platos después de sufrir una evaporación (no se muestra). Los pentanos y pentenos menos solubles en DMF (este se introduce por el domo) que el isopreno, se separan por el domo de la columna. Parte de este flujo se regresa a la columna como reflujo. La columna se opera a una temperatura de 40 a 50°C en el domo.

Separados los dienos  $C_5$  y los acetilenos, estos se bombean desde el fondo de la columna al fraccionador, donde se separan del solvente y se envían a una torre de alta ebullición. Ahí, los componentes más pesados que el isopreno se toman como fondos de la misma. Entonces, el destilado se alimenta a la segunda y última columna de destilación extractiva, en la cual, las impurezas del dieno, así como también los acetilenos, suben hasta mezclarse con el flujo de isopreno. Se dice que estos compuestos se eliminan virtualmente. La segunda columna opera también de 40 a 50°C en el domo.

La cantidad de solvente alimentado a la segunda columna es mucho menor que el alimentado a la primera. La relación de solvente-hidrocarburos en las respectivas -

alimentaciones es de 1:6 y 1:8.

El calor que posee el DMF que ha pasado por los fraccionadores, se dice que se recupera por un intercambio a bajas temperaturas, de manera que el gasto de vapor disminuye. No se recomienda utilizar agua pues esta acelera la descomposición del solvente de DMF.

El solvente empobrecido en hidrocarburos se recircula directamente a las columnas de extracción con la excepción de una pequeña cantidad que se separa para purificación. El flujo de desperdicio del purificador de solvente contiene materiales de alto punto de ebullición, principalmente aceite de alquitrán y co-dímeros. También se encuentra un poco de agua que entra con la alimentación. Finalmente se obtiene un monómero con grado de polimerización en la torre de purificación.

Las condiciones de operación para las columnas de destilación extractiva son:

- |                 |           |               |
|-----------------|-----------|---------------|
| 1.- Domo:       | T = 50°C  | P = 2.03 atm. |
| 2.- Rehervidor: | T = 121°C | P = 3.01 atm. |

Las fracciones C<sub>5</sub> se alimentan a la temperatura de 79.5°C y el solvente a 82°C.

Las condiciones de operación para las columnas de alta y baja ebullición son:

Alta Ebullición:

- |                 |             |               |
|-----------------|-------------|---------------|
| 1.- Domo:       | T = 101.5°C | P = 1.19 atm. |
| 2.- Rehervidor: | T = 166°C   | P = 1.4 atm.  |

Baja Ebullición:

- |                 |            |               |
|-----------------|------------|---------------|
| 1.- Domo        | T = 51.5°C | P = 1.82 atm. |
| 2.- Rehervidor: | T = 132°C  | P = 2.38 atm. |

Ventajas del Proceso: Únicamente el agua se utiliza en las unidades de enfriamiento, y no se requiere de refrigeración. La temperatura máxima a través del proceso es de 166°C y la presión promedio esta cercana a las 7 psi. La velocidad de recuperación del

isopreno es casi del 95%. Esto hace posible operar las torres de destilación extractiva cerca de los 45°C.

EXTRACCION DE ISOAMILENOS (METILBUTENOS) CON  $H_2SO_4$  (3). Esta materia prima se separa de las fracciones  $C_5$  para someterse a una posterior deshidrogenación con la finalidad de obtener isopreno en forma directa.

Los isoamilenos se separan generalmente del flujo de la desintegración catalítica de las gasolinas ligeras por extracción con  $H_2SO_4$  de acuerdo al proceso ARCO / Stratford. El flujo de esta desintegración contiene cerca del 10% de isoamilenos, pero el prefraccionamiento de las fracciones  $C_6$  puede elevar su contenido hasta un 30% peso/peso. La extracción con  $H_2SO_4$  se opera con la parte prefraccionada (generalmente) de isoamilenos, donde estos se absorben selectivamente en una fase ácida utilizando un sistema de contacto del tipo Stratford. Después del paso de contacto, la fase de hidrocarburos y la fase ácida se separan. La fracción de hidrocarburos restante se regresa a la refinería.

La fase ácida enriquecida en isoamilenos, se pone en contacto con un hidrocarburo parafínico adecuado en la sección de extracción, de manera que el isoamilleno se distribuya selectivamente en la fase parafínica. Estas dos fases, la ácida y la parafínica, se separan de manera que la primera se recircula al paso de extracción inicial y la segunda se fracciona para separarle los compuestos indeseables.

Del contenido total de isoamilenos se puede recuperar hasta un 85%. Un 6% se dimeriza durante el proceso y el 9% restante no alcanza a extraerse. Los metilbutenos pueden producirse también a partir de etileno y propileno en un proceso a dos pasos utilizando tripropil aluminio como catalizador (7).

El proceso de extracción de la Enjay involucra la extracción de isoamileno con ácido sulfúrico a una concentración cercana al 65% y la extracción del isohexeno con el mismo ácido pero a la concentración de 70 a 80%. Estas olefinas se dividen en un separador a dos fases al exterior. El calentamiento se debe realizar a una velocidad elevada para evitar la polimerización (16).

### PROCESOS DE DESHIDROGENACION

Casi cualquier refinería con una unidad de deshidrogenación puede hacer isopreno si esta tiene un suministro de sus precursores, isoamilenos e isohexeno. El isoamileno (3 metil 1 buteno) se convierte a isopreno por deshidrogenación. El isohexeno se descompone primero termicamente para librarse del átomo de carbono extra y luego deshidrogenarse a isopreno (16).

Se ha revisado un proceso de desmetanización que involucra la reacción catalítica homogénea para las olefinas. Se determinó que es posible efectuar simultáneamente la deshidrohalogenación y desmetanización para producir olefinas a partir de alquil halidos. Estas operaciones se efectuaron sobre catalizadores de sílica o alúmina fundida o utilizando la combinación de ambos. Por ejemplo, el 3 cloro metil 3 penteno se convierte a isopreno, metano y cloruro de hidrógeno sobre un catalizador de sílica fundida. Lo que generalmente no resulta satisfactorio es el cocimiento que sufre el catalizador (6).

La clave de esta aproximación radica, sin embargo, en la habilidad de extraer isoamileno puro de los flujos  $C_5$  o isohexeno puro de los flujos  $C_6$ . Aunque la conversión a isopreno se incrementa más rápidamente con la temperatura para los isopentanos que para los pentanos normales, ambos se convierten casi a la misma velocidad a la tem

peratura del proceso (6).

Un buen número de procesos pueden hacer esto factible, por ejemplo, la Stratford Engineering Co. tiene uno similar al que utiliza la Sinclair (16).

PROCESO DE DESHIDROGENACION DE LA DOW CHEMICAL (3). El proceso de deshidrogenación de isoamilenos en fase vapor catalítica se efectúa a la temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$  y a la presión atmosférica. La alimentación de hidrocarburos se diluye con 15 partes de agua para reducir la presión parcial. El producto del reactor se enfría y comprime antes de separar los hidrocarburos ligeros finales en el sistema de absorción. El producto líquido de hidrocarburos se lava para separarle los carbonilos formados, y se pasa posteriormente a las etapas de separación y recuperación. La conversión por paso esta cercana al 40% en peso y la selectividad hacia el isopreno es de 87.5% en peso. El vapor que se utiliza, es aquel resultante del suministrado a las turbinas (vapor exhaustivo). El consumo de combustible es elevado debido a la necesidad de diluir al vapor.

La selectividad combinada de la extracción con ácido sulfúrico (85%), además de la deshidrogenación Dow(87.5%) combinadas por ejemplo con la extracción de acetonitrilo y una purificación final, es del 85.4%.

La Dow ha desarrollado catalizadores de fosfato de calcio y níquel con buena actividad para la deshidrogenación de isopentano (6).

PROCESO DE DESHIDROGENACION SHELL (22). Este proceso manufactura isopreno a partir de una alimentación proveniente de la desintegración catalítica de las gasolinas por absorción ácida y deshidrogenación de amilenos terciarios. El isopreno se purifica por el proceso Shell ACN de destilación extractiva con acetonitrilo (similar al de la ARCO).

**Descripción del Proceso:** La fracción  $C_5$  se extrae con ácido acuoso en etapas de absorción múltiple. La fracción improductiva de hidrocarburos procedente del paso de absorción, se trata con materiales caústicos y lavados con agua para separarle el ácido residual. Los amilenos terciarios se extraen del ácido graso con un solvente en un paso reversible. Este solvente, después de lavado con materiales caústicos y agua, se fracciona para recuperar el concentrado de amilenos terciarios. La recuperación de la alimentación de amilenos es casi del 75%.

La deshidrogenación de los amilenos recuperados y un flujo  $C_5$  recirculado procedente de la sección inferior de la unidad de purificación (Proceso Shell Acetonitrilo), se combinan con vapor y se pasan a un reactor catalítico, donde los amilenos se deshidrogenan a isopreno con la formación simultánea de  $H_2$ ,  $CO_2$  y algo de hidrocarburos  $C_2$  y  $C_4$ . El calor recuperado del efluente del reactor proporciona vapor a otras partes del proceso. Los hidrocarburos  $C_4$  y  $C_5$  se recuperan del efluente del reactor en una sección de absorción fraccionamiento. El gas seco procedente del absorbedor, usualmente sirve como gas combustible. El producto del domo del fraccionador, se procesa para separarle los compuestos ligeros finales. Estos compuestos (principalmente  $C_4$ ) se alimentan a un desbutanizador que recupera la fracción  $C_4$  por el domo, de manera que el producto del fondo se recircula al reactor de deshidrogenación. El producto del fondo de la columna de los compuestos ligeros finales, es el isopreno crudo procedente de la unidad de deshidrogenación. El isopreno se alimenta normalmente a la unidad de purificación de acetonitrilo del proceso.

Este proceso, al operar a través de una sola base, permite que la unidad de recuperación este separada de la unidad de deshidrogenación.

Si nosotros utilizamos un catalizador zeolítico en la refinería en lugar del catalizador de alúmina para la reacción de desintegración, el contenido de amilenos terciarios en las gasolinas  $C_5$  puede disminuir del 30% a concentraciones tan bajas del orden de 16% en peso.

PROCESO DE DESHIDROGENACION HOUDRY (3, 28). Resulta posible operar esta unidad con varios flujos de alimentación:

- 1.- Isopentano
- 2.- Isopentenos
- 3.- Fracción  $C_5$  de la desintegración catalítica de gasolinas conteniendo isopentanos e isopentenos (13).

DESCRIPCION DEL PROCESO: El isopentano se convierte a isopreno en una operación de un solo paso utilizando un catalizador de cromo alúmina. Las olefinas producidas tienen el mismo número de átomos de carbono que la carga saturada, siendo que el hidrógeno se separa con un mínimo de reacciones laterales.

El proceso se efectúa en varios reactores de lecho fijo que operan en base cíclica para permitir el flujo continuo de las corrientes del mismo.

El calor absorbido en el periodo de deshidrogenación endotérmica, es aproximadamente igual al calor emanado por la combustión del catalizador durante el periodo de regeneración del mismo. El control total del balance de calor del reactor se obtiene ajustando primeramente la temperatura de entrada del aire y del hidrocarburo.

El catalizador de cromo-alúmina se presenta en forma de pastillas cilíndricas. Un material inerte de alta capacidad calorífica, se mezcla junto con el catalizador activado en cantidades predeterminadas para reducir la variación de la temperatura durante el tiempo de reacción y también para preservar las condiciones deseadas en el reac -

tor en el periodo de alimentación del flujo reaccionante. Los reactores son recipientes de acero al carbón y refractarios, caracterizados por la simplicidad de su diseño y construcción. Todos los flujos del proceso entran por el domo del reactor, pasan a través del lecho fijo catalítico y salen por las válvulas del fondo del reactor.

El diagrama se aplica a cualquier olefina en el intervalo  $C_3$  a  $C_5$ . En este caso, la carga de isopentano fresco o una alimentación de isopentano-isopenteno, más el isopentano e isopentenos recirculados de la unidad de recuperación de isopreno, constituyen la alimentación. Este flujo combinado se evapora en un cambiador de calor con una alimentación de hidrocarburos ya sofocada en una torre de contacto directo para luego calentarse a la temperatura de reacción en un calentador a fuego directo antes de cargarse en un solo flujo al sistema de reacción. El efluente caliente procedente de estos reactores, se enfría también por contacto directo con un flujo de hidrocarburos ya sofocado con anterioridad, se comprime y se pasa a la sección de recuperación de las fracciones  $C_5$ . La sección de recuperación consiste en la combinación de un absorbedor convencional, un fraccionador y un desbutanizador que recupera a las fracciones  $C_5$  para efectuar la separación subsecuente en la unidad de recuperación de isopreno.

Se obtiene un isopreno con una pureza mayor del 99%, piperileno e isopentano-isopenteno que se recirculan. La flexibilidad del proceso se ha demostrado en estudios de planta piloto. Para todas las operaciones, la pureza del producto es una función primaria del diseño de la sección de recuperación de isopreno.

Condiciones de Operación: La temperatura de operación en la sección de deshidrogenación esta en el intervalo de 1000 a 1150°F con un espacio velocidad del líquido de 1.5 a 3.5  $\text{Hr}^{-1}$ . La producción de diolefinas se ve favorecida tanto en equilibrio como en selectividad por presiones bajas del orden de 22 a 24 pulgadas de Hg al vacío.



En esta operación, una alimentación del 95% de isopentano se utiliza para producir un isopreno a una selectividad total estimada en 51.5% en mol. y de 58.6% cuando la alimentación son las fracciones  $C_5$  de la desintegración catalítica de la nafta - (12). Pequeñas cantidades de n-pentano presentes en la alimentación no son un problema. Una cantidad substancial de fracciones  $C_4$  y olefinas ligeras también se producen y podrían ser subproductos completamente valiosos.

Los datos que se obtuvieron al efectuar un experimento sobre la producción combinada de isopreno y butadieno nos dicen que los mejores rendimientos para el isopreno se tienen de esta manera. La selectividad sería de 61.0% en mol. para una alimentación de 25% de isopentano y 75% de n-butano.

El isopreno puede separarse de los pentilenos ramificados que no reaccionaron por una destilación extractiva con acetonitrilo (12). La adición del vapor reduce la presión parcial de los hidrocarburos pero no afecta la velocidad de reacción. Esta se ha estudiado con compuestos oxidados como catalizadores a la temperatura de 530 a 580°C. La adición de isopreno a la alimentación de pentilenos ramificados, reduce el grado de conversión debido a que el isopreno ocupa selectivamente por su mayor adsorción los sitios de reacción en el catalizador (12).

Nota: Datos sobre los estudios efectuados en planta piloto para determinar la flexibilidad del proceso, variables y operación del mismo y rendimientos comerciales estimados para las diferentes alimentaciones, pueden consultarse en la referencia 28 de la Bibliografía.

Las nuevas modificaciones del proceso nos dicen que la reacción de deshidrogenación se efectúa en un reactor de construcción especial a la temperatura de 550°C y a

la presión de 2 psia. El efluente del reactor se apaga entre 40 y 80°C, se comprime y procesa para separarle los compuestos ligeros finales. El producto líquido de la torre de absorción se fracciona hasta agotamiento de manera que el producto del domo se envía a una sección de recuperación y purificación. La conversión por paso esta cercana al 30% en peso con una selectividad para el isopreno del 50% en peso. Esto da una selectividad total del 48.2% que desciende a 47.2% si la etapa de extracción con acetonitrilo se incluye.

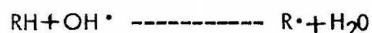
La concentración del isopreno en el flujo de alimentación para una planta de extracción con acetonitrilo no deberá ser menor del 12% en peso (3).

**DESHIDROGENACION OXIDATIVA.** Esta es una de las rutas que se han estudiado ultimamente con mayor probabilidad de ofrecer resultados positivos para la elaboración de los monómeros que utiliza la industria hulera sintética hoy en día. Sin embargo, a pesar de todas las investigaciones, estas no han canalizado comercialmente, pues no existen plantas activas con esta tecnología por el momento (14).

**Generalidades de la Reacción (8) :** Los productos obtenidos por la reacción en fase gaseosa entre el oxígeno y los hidrocarburos parafínicos dependen de la temperatura de reacción . A temperaturas levemente inferiores a los 0°C, los productos son compuestos predominantemente oxigenados; a temperaturas ligeramente superiores a los 500°C, los productos son parafinas de menor peso molecular, siendo que los hidrocarburos insaturados se forman por reacciones de desintegración. Dentro del intervalo de temperatura de 400 a 500°C, existe un marcado cambio en los mecanismos de reacción cuando la primera reacción es la oxideshidrogenación. Los productos iniciales de esta reacción son olefinas de la misma estructura básica. Las olefinas en cambio, pueden producir diolefinas

o compuestos oxigenados dependiendo de sus estructuras.

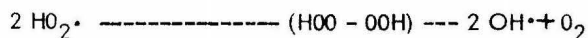
El ataque inicial sobre el alcano es por medio de un radical libre que produce un radical alquilo:



El radical alquilo se oxida posteriormente con la producción de una olefina; por ejemplo:



El radical  $HO_2^\bullet$  se convierte al radical  $OH^\bullet$  y oxígeno:



El radical  $OH^\bullet$  se utiliza para extraer un hidrógeno de una molécula de hidrocarburo para producir otro radical alquilo.

La posibilidad de utilizar la oxideshidrogenación para la creación de productos petroquímicos, ha ocupado a los investigadores químicos por algún tiempo. Los frutos de esta labor están apareciendo en las patentes y en la literatura periódica.

Aplicando estos conocimientos a pentanos y pentenos, Selwitz y Stanmyer, han investigado la oxideshidrogenación a un intervalo de temperatura de 300 a 500°C. La eficiencia de formación del isopenteno disminuye al incrementar la temperatura desde 350°C, donde la selectividad es del 43% y la conversión del 15%. La máxima conversión (26%) se obtuvo a los 400°C. La reactividad y conversión del n-pentano fue mayor que aquella para el isopentano, pero la selectividad hacia las olefinas fue menor. Selwitz y Stanmyer concluyeron que los pentanos son también reactivos y se convierten a pentenos con un buen rendimiento.

La conversión de isopentenos a isopreno por la deshidrogenación Oxidativa so -

bre catalizadores de bismuto-tungsteno y molibdato de bismuto son entre muchos otros los que se han probado y patentado.

A continuación se mencionan algunos de los principales organismos investigadores de la oxideshidrogenación:

- 1.- Petro Tex Chemical Co.
- 2.- Phillips Petroleum Co.
- 3.- Goodrich Gulf Chemical
- 4.- Firestone Tire and Rubber Co.
- 5.- Sinclair Research Inc.
- 6.- Laboratorios de la URRS

Estas referencias se encuentran con mayor detalle en la clasificación de patentes del Official Gazette (40).

## PROCESOS DE SINTESIS

### FABRICACION DE ISOPRENO A PARTIR DE ISOBUTILENO Y FORMALDEHIDO.

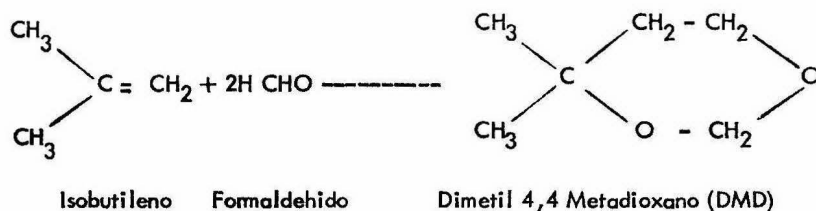
Se dice que esta es la ruta para la síntesis del isopreno más prometedora del futuro. De manera que esta estudiándose intensamente en Europa Occidental y Japón. Por tal motivo, existen diferentes tecnologías similares en varios países del mundo que utilizan al isobutileno y al formaldehído como las materias básicas iniciadoras del proceso de fabricación del isopreno.

A continuación se hace el análisis y exposición de estos procesos. Cabe hacer notar que las tecnologías se complementan unas a otras, así como el desarrollo de las reacciones, sistemas y equipos que están involucrados en los diferentes procesos.

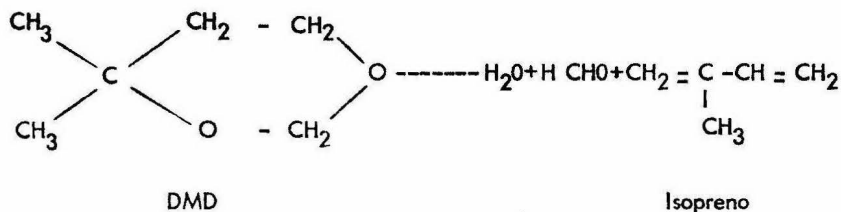
PROCESO DEL INSTITUTO FRANCÉS DEL PETRÓLEO ( I. F. P. ). Aunque se han hecho intentos por desarrollar la síntesis del proceso en un solo paso (17), el proceso del IFP se constituye en tres pasos:

**Primer Paso:** Consiste en obtener al formaldehído por la oxidación controlada del metanol. Resulta más ventajoso prepararlo en el lugar en que se efectúa el proceso, debido a que la dilución exigida para una seguridad normal de embarque es muy grande, - además de que se necesita un gran volumen de formaldehído para su reacción con el isobutileno (12).

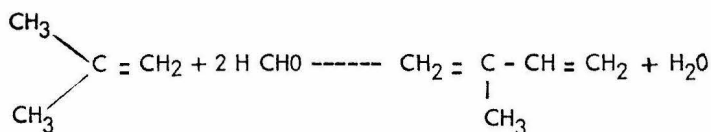
**Segundo Paso:** Consiste en mezclar al formaldehído con el isobutileno según la reacción de Prins para aldehídos y olefinas. El suministro de los diferentes productos, según las condiciones de operación, dan las estructuras más simples que son esencialmente los metadioxanos, que no son otros más que las formas cíclicas de los 1,3 dioles. La reacción se escribe (38):



**Tercer Paso:** Por la eliminación simultánea de agua y formaldehído, el dimetil 4,4 - - (DMD) metadioxano así obtenido, se transforma a isopreno:



El formaldehído producido por la reacción, se recicla a la segunda etapa, por lo que desde el punto de vista estequiométrico, la reacción global se escribe (38):



El número de átomos de la cadena inicial solamente adiciona una unidad. Esta es pues la característica esencial del proceso; el alargamiento de la cadena para formar al isopreno. A partir del 4,4 dimetil metadioxano, existen varias posibilidades para llegar al isopreno, todas ellas eliminan una molécula de agua y formaldehído (38).

Puede considerarse como un Cuarto Paso la recuperación y purificación del isopreno a un grado de polimerización adecuado.

**Análisis de la Alimentación de Isobutileno:** El Proceso desarrollado en Francia, utiliza una fracción  $C_4$  proveniente de las desintegraciones catalíticas o del reformado térmico que contienen al isobutileno en forma diluida y no purificada como material de alimentación (37). Las concentraciones del isobutileno en estas fracciones dependerá de su fuente de procedencia, por lo tanto, su concentración en el flujo de desintegración catalítica será alrededor del 15 al 18% y de 35 a 45% en la fracción  $C_4$  que resulta de la desintegración al vapor de la nafta después de separar al butadieno (2).

El contenido usual en las fracciones  $C_4$  es generalmente de un 30 a 55% en peso (36). El porcentaje óptimo recomendado para la concentración de isobutileno en este proceso es de un 20 a 25% (37).

No se necesita una alimentación concentrada en vista de que los hidrocarburos presentes en ella tales como: Butenos, propenos, butadieno, etc; aunque susceptibles a reaccionar de una manera análoga al isobutileno, no lo hacen a la misma velocidad con el formaldehído. Por esta razón, se buscará tener solamente el tiempo de contacto apro-

piado para que se realice la reacción del isobutileno con el formaldehído. Esta situación permite que puedan emplearse directamente las fracciones  $C_4$  o las compuestas por las fracciones  $C_2, C_3, C_4$  sin la previa separación del isobutileno. Los hidrocarburos saturados simplemente no reaccionan con el formaldehído (2, 38).

La velocidad de extracción del isobutileno de estas mezclas, depende esencialmente de las cantidades respectivas de olefinas presentes en la alimentación y en la pureza deseada para el isopreno. Para fracciones conteniendo de 15 a 18% de isobutileno y de 35 a 40% de butenos 1 y 2, se puede alcanzar una extracción tan buena como el 90% del isobutileno presente en la alimentación (2,36).

Se permite que durante el proceso el buteno 2 reaccione con el formaldehído para formar un intermediario, el 4, 5 dimetil metadioxano, pues este se descompone también a isopreno. La presencia de 1 buteno puede ocasionar molestias si llegará a reaccionar. La alimentación deberá estar libre de butadieno; los butilenos no son en realidad significativamente dañinos al rendimiento total de la reacción (16,36).

Resulta factible entonces, la producción combinada de butadieno e isopreno a partir de una mezcla de n-butano e isobutileno. Sin embargo, por el momento no resulta de interés económico. El butadieno se separa de esta mezcla por una simple destilación extractiva del flujo originado por la desintegración al vapor de las fracciones  $C_4$  (2).

En base a todas estas consideraciones, el IFP puntualiza que su proceso debe estar integrado a una planta de producción de butadieno. El primer paso consiste entonces en separar al isobutileno de las fracciones  $C_4$  que se utilizan en la manufactura del butadieno y viceversa (37).

**Reacción de Condensación de Isobutileno y Formaldehído:** La reacción principal de esta etapa es la reacción de Prins. Desde el punto de vista de la termodinámica, esta condensación se efectúa completamente a la presión atmosférica y a una temperatura del orden de los 120°C y aún menores. Sin embargo, la reacción resulta favorecida por la acción de la presión (38).

En realidad, el producto de la reacción dependerá de las condiciones empleadas. Según los estudios de laboratorio, los mejores resultados desde el punto de vista Industrial, se obtienen en fase acuosa en presencia de ácidos fuertes y con agitación. El método consiste en poner a las fracciones C<sub>4</sub> en contacto a contracorriente con el formaldehído en solución acuosa junto con el catalizador de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una presión de 3 atmósferas y a una temperatura inferior a los 100°C (alrededor de 95°C) (14,37,38).

Cuando se utilizaron lechos fijos catalíticos en este paso, la vida del catalizador fue muy breve, además de que las frecuentes regeneraciones produjeron severas condiciones de corrosión. El reactor de lecho fluidizado catalítico, dió excelentes resultados ya que permite que el mezclado se realice adiabáticamente a una velocidad de circulación y volumen de catalizador menores que para el caso anterior. Estas condiciones protegen al catalizador y aumenta su vida estimada en varios miles de horas. El diseño del reactor permite que se utilicen variadas concentraciones de isobutileno en las fracciones C<sub>4</sub> (14,37).

Al ajustar las condiciones de operación, uno puede en efecto constatar, la creación de reacciones secundarias que originan la formación de alcoholes butílicos terciarios, trioxano y algunos productos pesados de la condensación superior referente a una cierta cantidad de 3 metil 1,3 butano diol. La reacción requiere de una rectificación de



los compuestos difícilmente miscibles en la fase acuosa a una concentración factible entre ellos y el isobutileno. El tiempo de contacto entre las dos fases nos da el rendimiento deseado (38).

Nota: Si usted desea una más amplia información y requiere saber los estudios de laboratorio, determinación de las constantes cinéticas, mecanismo, selectividad y estudios sobre planta piloto, escalamiento y materiales de construcción para la reacción de condensación, consulte por favor los artículos 37 y 38 de la bibliografía.

Reacción de Descomposición del D M D : La reacción puede efectuarse de dos maneras:

- 1.- En fase líquida en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo
- 2.- En fase vapor en presencia de un catalizador de contacto.

Estas posibilidades son factibles en el laboratorio, pero la experimentación demostró que la reacción en fase vapor podía realizarse más cómodamente.

Termodinámicamente, la descomposición del DMD es una reacción endotérmica que involucra unas 30 Kcal/mol, acompañada de un importante aumento de entropía. La reacción se favorece por el aumento de la temperatura. La experiencia demostró sin embargo, que la reacción es lenta a condiciones atmosféricas y a temperaturas relativamente bajas. A pesar de que la reacción es endotérmica, esta ocurre a condiciones moderadas en presencia de un catalizador adecuado (36, 38).

En relación con la determinación de las condiciones óptimas de reacción, los problemas importantes sobre la misma, residen en el catalizador. Según su naturaleza, las reacciones secundarias son más o menos importantes.

Después de largos estudios sobre los catalizadores, no solamente en lo relativo a la reacción sino también a su naturaleza fisicoquímica, sistema cristalino, análisis

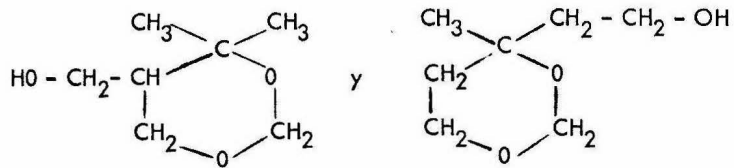
de su estructura a los rayos X, superficie específica, propiedades de superficie, granulometría, etc; se encontró que el ácido fosfórico o el fosfato de calcio y compuestos similares, eran el mejor catalizador para utilizar en un reactor de lecho fluidizado. Este catalizador es barato y resistente al desgaste lo que hace que la regeneración resulte in necesaria (2, 14, 36, 38).

En la práctica, se puede evitar el carbonado del catalizador, si se desea, regenerándolo después de cada 10 días de uso. Las condiciones óptimas de reacción son la descomposición catalítica del DMD a la presión atmosférica a una temperatura inferior a los 400°C (2,38).

Nota: Una Mayor información de los estudios de laboratorio para la determinación de la ruta de descomposición, catalizadores, rendimientos, conversión, así como la experimentación de la descomposición del DMD a escala piloto, se encuentra en las referencias 2, 14 y 38.

Subproductos Obtenidos (2, 12, 37): El hidrógeno activo deberá evitarse. El ciclopentadieno, los compuestos alfa acetilénicos y el 2 buteno deberán reducirse a un contenido inferior a las 50 ppm. El ciclopentadieno deberá estar en cifras inferiores a las 100 ppm.

La alimentación de isobutileno diluido ocasiona la formación de subproductos, esencialmente polioles ligeros, que son aceites claros, aparentemente similares al etilenglicol y que contienen una gran cantidad de grupos OH. Son generalmente alcoholes dioxánicos fácilmente extraíbles que se obtienen en ambas reacciones del proceso. Usualmente presentan las siguientes estructuras:



Los intervalos de densidad, viscosidad y punto de ebullición de estos subproductos son respectivamente los siguientes:

- a.- Densidad: de 1.107 a 1.135
- b.- Viscosidad: (a 50°C) de 13.5 a 17.5 centistokes
- c.- Puntos de Ebullición: de 150 a 425°C.

El residuo 1 se forma en el paso de la condensación y el residuo 2 en el de descomposición. Los polioles (residuo 1) constituyen un 30% de estos residuos y se utilizan en la manufactura de resinas, plastificantes, solventes y aditivos. El remanente (residuo 2) tiene solo valor combustible y son compuestos de elevado peso molecular.

Descripción del Proceso (2, 14, 36, 37): Una vez que el metanol se ha convertido en formaldehído, este se adiciona al formaldehído proveniente de la recirculación de la etapa de descomposición del DMD y se envía a un reactor de lecho fluidizado junto con el ácido sulfúrico catalítico para ponerse en contacto a contracorriente con las fracciones C<sub>4</sub> a una presión de 3 atmósferas y una temperatura inferior a los 100°C (alrededor de 95°C). Después de neutralizar la fase orgánica formada, se pasa a través de un separador a dos fases, donde las fracciones C<sub>4</sub> que no reaccionaron se evaporan y se recuperan.

El DMD producido por la reacción, se separa posteriormente por destilación al

vacío de los subproductos pesados del residuo 1 (este residuo contiene el 25% del isopreno producido) y se lleva a un tanque de almacenamiento.

En la siguiente etapa, el DMD se descompone catalíticamente a la presión atmosférica y a una temperatura inferior a los 400°C. Después de que se ha enfriado el producto de la reacción, este se separa en dos capas. La capa orgánica gaseosa procedente del separador, se fracciona en un sistema de destilación para dar isopreno, isobutileno y DMD que no ha reaccionado y cerca de un 8% de subproductos pesados (residuo 2). El isobutileno obtenido es de una alta pureza y puede recircularse o darsele otros usos. El DMD se recircula junto con una fracción de metil deshidropirano que da cantidades adicionales de isopreno. El isopreno obtenido del sistema de destilación tiene una pureza superior al 99.5% factible para la polimerización.

La fase acuosa contiene al formaldehído que se recircula y se pone en contacto con la alimentación fresca de fracciones C<sub>4</sub> para separar al DMD que pueda contener la fase antes de pasarla a la sección de destilación y purificación que recupera al formaldehído que se recirculará a la reacción de condensación junto con el licor de esta reacción y el efluente de la oxidación del metanol.

**PROCESO BAYER:** La Bayer, a través de las compañías licenciadoras Fluor y Lurgi, ofrece la síntesis del isopreno a partir de isobutileno y formaldehído. Esta compañía, a través de la Erdölchemie, pretende además, la instalación de una planta de extracción del isopreno de los flujos de las fábricas de etileno (5). Este proceso ha tomado interés en Alemania, en el Reino Unido y Japón (2).

Los primeros trabajos en Alemania se efectuaron por Hoechst e L.G. Farken en Ludwigshafen en los años de 1938-39. Después de la guerra, el investigador Knapsack -

en Griesheim, continuó los trabajos hasta que en 1959, la Bayer instaló su planta piloto en Leverkusen (2).

El proceso consiste de una unidad de formaldehído a partir del metanol, una unidad de síntesis de DMD y una unidad de desintegración y purificación del DMD (2). La diferencia de este proceso con el del IFP, consiste en el uso de resinas de intercambio iónico que eliminan los problemas de corrosión en el manejo de la recirculación de los vapores de ácido sulfúrico diluido, además de permitir fácilmente la separación del agua de desperdicio. Sin embargo, estas resinas no tienen efecto sobre el potencial de corrosión al azar que posee el ácido fórmico, por lo que debe seguirse utilizando un reactor de acero inoxidable (5).

Se dice que otra de las diferencias que ofrece ventajas sobre el proceso del IFP (con sus respectivas dudas) es que requiere de una menor cantidad de vapor en la sección de desintegración del dioxano (5).

La desintegración del DMD se realiza en un lecho fluidizado catalítico (ácido fosfórico sobre un soporte) con pequeñas cantidades de vapor. Se gastan 6.7 ton de vapor/ton de producto, contra 10 ton de vapor/ton de producto que requiere el proceso francés (5).

El vapor recuperado resulta de la utilización del calor necesario para quemar el carbón impregnado en el catalizador y podría argumentarse, que sí la reacción de descomposición fuera más eficiente, menor cantidad de carbón se formaría, por lo que se necesitaría entonces una menor cantidad de calor para removerlo (5).

La Bayer nos dice que además su proceso tiene las siguientes ventajas (2):

- 1.- El DMD crudo puede utilizarse en el proceso sin previa purificación.
- 2.- Los residuos del agua de lavado pueden reintroducirse al sistema.

- 3.- El calor de reacción se aprovecha para regenerar por combustión al catalizador, - de manera que provee un excelente balance de calor.
- 4.- La pureza alcanzada por el isopreno es superior al 99.5%.

Las condiciones de reacción y rendimientos son las siguientes (2):

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1.- Temperatura de Descomposición .....             | 200 a 300°C       |
| 2.- Temperatura de Regeneración (catalizador) ..... | 600 a 700°C       |
| 3.- Conversión de DMD .....                         | 93 a 96%          |
| 4.- Selectividad hacia el Isopreno .....            | 80 a 90%          |
| 5.- Terbutanol convertido en Isobutileno .....      | Alrededor del 95% |

PROCESO RUSO ( POWER GAS Y LICENSINTORG). La síntesis del isobutileno se constituye en dos pasos:

- 1.- La reacción de Isobutileno y Formaldehído en presencia de ácido sulfúrico diluido para formar el 4,4 dimetil 1,3 metadióxano (DMD) y,
- 2.- La transformación del DMD a Isopreno, Formaldehído y Agua en presencia de ácido fosfórico.

El proceso utilizado en la URRS, emplea la reacción del isobutileno purificado y el formaldehído, en una solución de 1 a 1.5% de ácido sulfúrico con un rendimiento del 75 al 80% de DMD. Este se descompone a la temperatura de 300 a 400°C sobre un catalizador básico de fosfato de calcio en un lecho fijo catalítico que se regenera cada 2 a 4 horas a causa de la severa desactivación. Se convierte del 80 al 85% de DMD a isopreno (debido a la pérdida en los primeros ciclos); el formaldehído da alrededor del 90% de producto convertido (2).

El proceso utiliza de 4 a 5 reactores de lecho fijo, por lo que para mantener la

actividad y selectividad del catalizador de fosfato de calcio, se impregna este con pequeñas dosis de vapores de ácido fosfórico alimentados al reactor junto con el vapor de servicio (14).

La materia prima preferida es:

- a.- El flujo refinado procedente de la sección extracción del butadieno o de la desintegración de la nafta.
- b.- La fracción  $C_4$  producida por la deshidrogenación del Isobutano. El flujo típico contiene de 40 a 45% peso/peso de Isobuteno.

En Rusia se producen casi 100,000 ton anuales de isopreno. Las especificaciones de pureza para el producto ruso es mayor del 99.6% peso/peso, 0.04% peso/peso de mono-olefinas y al menos 1 ppm de ciclopentadieno (17).

Descripción del Proceso en Tres Etapas: Puede considerarse a la recuperación y purificación del isopreno como la tercera etapa del proceso (30).

Primera Etapa: El formaldehído recirculado se adiciona al formaldehído fresco y al ácido sulfúrico catalítico. Esta fase acuosa se pone en contacto a contracorriente con la fracción  $C_4$  en un reactor tubular donde la reacción de Prins ocurre a la temperatura de 90 a 95°C y a la presión de 17 a 20 atmósferas. El DMD y los subproductos (incluyendo principalmente alcohol butílico terciario, TBA) pasan a la sección de destilación donde las fracciones  $C_4$  que no han reaccionado, se separan de manera que la fracción cruda de DMD pase a su correspondiente sección de rectificación para separarle los materiales de alto punto de ebullición conocidos como residuo I (mezcla de dioles, así como dióxano, alcoholes, etc.). La fase acuosa que sale de los reactores de formación del DMD, se ponen en contacto con una alimentación fresca de fracciones  $C_4$  para separarle el

DMD que contenga, antes de pasarla a la sección de destilación, recuperación y reconcentración del formaldehído que será recirculado al flujo de alimentación del reactor tubular.

Segunda Etapa: El DMD recirculado procedente de la tercera etapa, se mezcla con el DMD rectificado de la primera etapa, Se vaporizan y pasan al reactor de descomposición que consiste de un lecho fijo catalítico de fosfato de calcio activado por pequeñas cantidades de ácido fosfórico, junto con una alimentación de vapor sobrecalentado y el ácido fosfórico, a una temperatura de 350 a 400°C y a la presión de 2 atmósferas. Dos reactores operan ciclicamente en esta etapa, mientras uno descompone, el otro regenera al producto para quitarle las pequeñas cantidades de materiales carbonosos depositados durante el ciclo de descomposición del DMD.

Tercera Etapa: Los vapores procedentes de los reactores de descomposición de la segunda etapa, consisten en isopreno, isobutileno, formaldehído, vapor de agua y compuestos de alto punto de ebullición con pequeñas cantidades de gases. Los vapores se enfrían y condensan en varias etapas y se pasan a un separador a dos fases para eliminar la fase acuosa de formaldehído que se recirculará a la primera etapa después de recuperarlo y reconcentrarlo. Los gases se queman por un respiradero, mientras que la fase orgánica se pasa a la sección de destilación para separar los materiales de alto punto de ebullición y al isobutileno. El isobuteno recuperado, posee una elevada pureza (99.5% peso/peso) y puede recircularse o utilizarse para otras síntesis. El isopreno crudo de la fase orgánica, se somete a una destilación posterior que le procurará una pureza del 99.6% peso/peso viable para la polimerización estereoespecífica. Los materiales separados de alto punto de ebullición, se destilan para recuperar el DMD que no reaccionó para re -



circularlo junto con una fracción de metil deshidropirano (MDHP), la cual al descomponerse produce una cantidad adicional de isopreno (30).

Modificaciones de la Licensintorg (29): Este proceso se empezó a estudiar en una planta con capacidad de 100 toneladas anuales de isopreno en el año de 1954.

El isobutano (con algo más de 3.5% de n-butano) se deshidrogena a una conversión cercana al 50%. El producto gaseoso, sin ninguna separación de materiales y con la única restricción de que este libre de butadieno (15), es la alimentación de isobutileno.

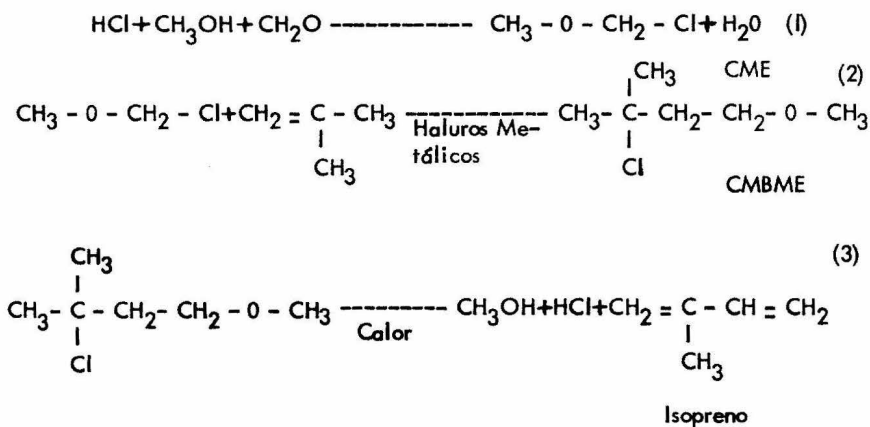
El formaldehído contendrá un máximo del 2% de metanol. La selectividad hacia el DMD es superior al 93% y la conversión es del 85%. El gas remanente consiste de n-butano e isobutano. El n-butano se separa para regresar al isobutano al proceso de deshidrogenación.

Los principales subproductos son mono, di y trihidroalcoholes de alto punto de ebullición.

PROCESO MARATHON (EUA). El isopreno producido se mejora con respecto a otros procesos, al convertir primeramente al formaldehído en éter metil cloro metil (CME) por la reacción del cloruro de hidrógeno y metanol. El CME se agraga al isobutileno para producir el éter 3 cloro 3 metil butil metil (CMBME). Este intermediario se descompone por una pirólisis de alta eficiencia a isopreno, metanol y cloruro de hidrógeno. Estos dos últimos materiales se recirculan para tener una cantidad adicional de CME. El rendimiento alcanzado por el isopreno en base al formaldehído es superior al 80% cuando se utiliza isobutileno puro.

El mejoramiento del proceso tiene como primera meta la conversión del formaldehído

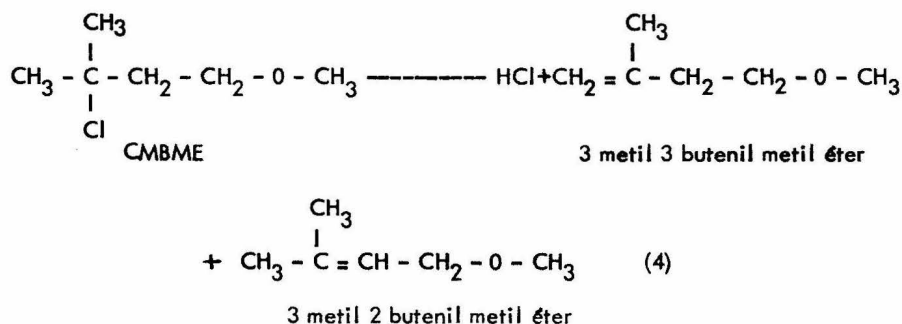
hido a un producto que reaccione con menor intensidad para tener un intermediario más selectivo y formado además por la reacción de Prins. En segundo término, se desea obtener un producto de adición del isobutileno que no origine formaldehído durante la formación del isopreno. Todas estas modificaciones retrasan o impiden la creación de todas aquellas reacciones laterales que conducen a residuos como en el proceso del IFP.



El CME se produce por la reacción (1) con altos rendimientos aplicando los métodos conocidos. En la reacción 2, el CME se adiciona al isobutileno en presencia de un catalizador de haluro metálico para dar el CMBME. Este compuesto se piroliza finalmente para dar isopreno, metanol y cloruro de hidrógeno. El rendimiento final del isopreno (máximo rendimiento posible obtenido por la recirculación de intermediarios) basado en el formaldehído, deberá estar en un exceso del 90% cuando se utiliza isobutileno puro como alimentación y a las condiciones de operación preferidas. Cuando se opera con una mezcla de butenos, procedentes de los flujos de una refinera, los rendimientos finales podrían estar en el intervalo del 70 al 80%.

Reacción con Isobutileno Puro: Aunque varios catalizadores fueron más efectivos en cuanto a la cantidad exigida, costo por unidad de peso y velocidad de reacción, se reportó que los resultados obtenidos con el tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) son los mejores. En la escala comercial tiene una gran ventaja con respecto a los primeros catalizadores probados.

El cloruro de terbutilo se forma posiblemente en todas estas reacciones de adición debido a que la reacción del isobutileno con el cloruro de hidrógeno se desvía a partir del CMBME producido aunque esta posibilidad no este debidamente establecida.



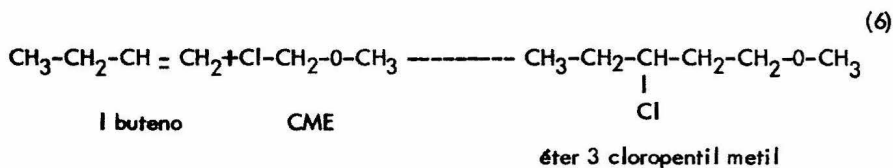
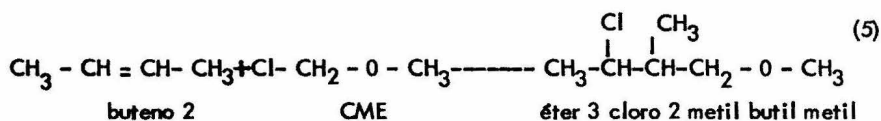
Los éteres insaturados demostrados en la reacción 4, se convirtieron a isopreno por el paso 3 del proceso. El subproducto de cloruro de terbutilo puede convertirse a isobutileno y HCl para recirculación, si se desea, en el paso 4.

Las corridas experimentales además de indicarnos el tiempo necesario para una conversión al 100% de CME, nos dice que existe una disminución en la selectividad hacia el CMBME así como incrementos en el rendimiento del cloruro de terbutilo (subproductos) con el tiempo. El producto es estable en la presencia de un catalizador e isobutileno al menos a temperatura ambiente.

Los grandes excesos de isobutileno (5 a 1 molar) empleados en la reacción, no son un pre-requisito para obtener elevados rendimientos. Se obtienen resultados similares con proporciones mucho más bajas de isobutileno puro.

**Reacciones Utilizando Fuentes de Isobutileno Diluido:** Las corridas experimentales efectuadas con mezclas de flujos C<sub>4</sub> de refinerías, se efectuaron a las mismas condiciones que las corridas para el isobutileno puro. Las velocidades de reacción a temperatura ambiente para niveles catalíticos comparables, disminuyeron al emplear al isobutileno diluido. Esto se debe, por supuesto, a que la cinética de segundo orden esperada para la reacción, se desvía a los resultados que arroja una reacción de pseudoprimer orden.

Las siguientes reacciones pueden ocurrir en la reacción del CME con el isobutileno procedente de una mezcla C<sub>4</sub>:



La pirólisis del producto de la reacción de CME con 2 buteno (reacción 5) también da isopreno. Pero se necesitan condiciones más vigorosas para pirolizar este compuesto que las requeridas para el CMBME. El producto de la pirólisis a partir de I buteno puede permitir la formación de piperileno. Esto nos dice que la baja selectividad del producto a partir de I buteno es muy importante para la pureza del isopreno. Este aducto

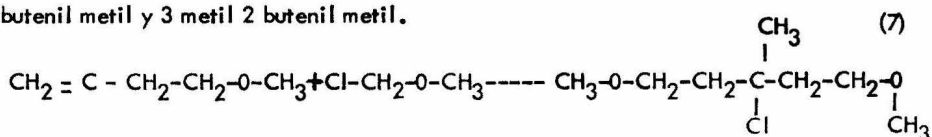
de buteno 1 es también más difícil de pirolizar que el CMBME.

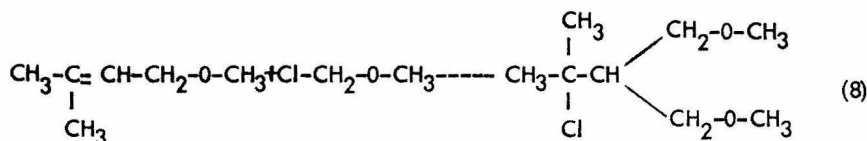
La selectividad combinada de los tres aductos posibles, es mucho menor que la selectividad cuando se utiliza isobutileno puro. Esto explica porque los rendimientos obtenidos para el CMBME al utilizar los flujos C<sub>4</sub> se deben al fenómeno de dilución más - que a la reacción de CME con los butenos 1 y 2 presentes en la mezcla C<sub>4</sub>. Para comprobar este fenómeno, se determinó el efecto de utilizar isobutileno diluido con un solvente inerte.

La dilución no solo causa una disminución en la velocidad de reacción, sino que también disminuye la selectividad hacia el CMBME y aumenta en un 30% la formación - de subproductos de cloruro de terbutilo. Esta razón explica también que la cantidad de - éteres insaturados intermediarios presentes en la mezcla original de reacción, este asociada con la formación de subproductos pesados como resultado del fenómeno de dilución que los intermediarios ocasionan en la reacción.

En suma, desde el punto de vista de la velocidad de reacción, selectividad hacia el CMBME y rendimiento del cloruro de terbutilo, hacen que la diferencia sea poca sí uno utiliza un flujo de refinería C<sub>4</sub> conteniendo butenos 1 y 2, así como diluyentes inertes, o sí no utiliza isobutileno con diluyentes inertes. Los resultados experimentales confirman que la dilución tiene un efecto negativo sobre la selectividad y que la pérdida de ella se debe a la formación de subproductos pesados.

El análisis de los subproductos pesados sugiere que estos se derivan de la reacción del CME con uno o posiblemente ambos intermediarios, los éteres insaturados 3 metil 3 - butenil metil y 3 metil 2 butenil metil.





La espectrografía demostró que solo la reacción 7 se efectúa con isobutileno diluido. Puesto que cualquier reacción significativa del CME con los éteres insaturados intermedarios ocurrirá bajo condiciones típicas para la síntesis del CMBME y siendo que el isobutileno se encuentra en mucho mayor proporción que los éteres insaturados intermedarios, los subproductos deben originarse por alguna ruta poco común y no simple por la reacción del CME con los éteres insaturados intermedarios formados por la descomposición espontánea del CMBME. El metanol y el HCl también producidos, se recuperan para recircularlos al proceso.

**Pirólisis del CMBME a Isopreno:** Dos métodos se estudiaron para la conversión del CMBME a isopreno:

- 1.- La descomposición en solventes seleccionados y,
- 2.- La pirólisis sobre catalizadores sólidos del tipo aluminosilicatos cristalinos.

Los solventes más efectivos para la reacción de pirólisis fueron:

- a.- La dimetil Formamida DMF y,
- b.- La N-metil 2 pirrolidona NMP.

Se escogió a la NMP por su mayor resistencia a la hidrólisis ácida catalizada, que la comparada con las aminas de cadena abierta. En suma, la NMP puede recuperarse fácilmente a partir de su producto hidrolizado, el ácido gamma metilaminobutírico, ya que este último se separa en agua y NMP cuando se le calienta. Cualquier otro producto for

mado por la hidrólisis del NMP no puede recircularse.

El CMBME obtenido en las corridas experimentales utilizando este solvente, tuvo una pureza no menor del 96%. Las únicas impurezas fueron pequeñas cantidades de éteres insaturados intermedarios.

Los estudios de la pirólisis con solventes, incluyen los efectos que adicionan los catalizadores de metales hálidos como son incrementar la velocidad de reacción y catalizar la eliminación del cloruro de hidrógeno, a partir de compuestos de cloroalcano en solventes aprotónicos dipolares. El tiempo de reacción más bajo puede deberse a la naturaleza y cantidad del catalizador adicionado, así como el uso de una temperatura de control principal más elevada. Cuando no se adicionaron estos metales hálidos, la NMP necesitó generalmente de 3 horas para alcanzar el 100% de conversión del CMBME, cuando la temperatura de control principal se mantuvo cerca de los 60°C.

En una operación comercial es lo mismo que el CMBME crudo y el subproducto de cloruro de terbutilo se tomen del paso 2 y se pasen directamente a pirólisis sin una previa separación y purificación. La mezcla cruda se mezcló completamente con NMP. Los compuestos volátiles tales como el exceso de isobutileno y una porción de cloruro de terbutilo, se separaron por un fraccionado parcial a temperatura ambiente y a presión reducida. La temperatura se aumentó y el CMBME se pirolizó directamente sin previa purificación. El rendimiento final para el isopreno es superior al 90% y además confirma la alta eficiencia de los pasos 2 y 3 de la síntesis del proceso.

Los datos experimentales demuestran que al menos el 90% del metanol en la carga de CME al principio del paso 2, puede recuperarse como metanol y cloruro de metilo después del paso 3. Bajo condiciones de pirólisis, casi las dos terceras partes del metanol fueron convertidas a cloruro de metilo, debido a los largos tiempos de residencia -

del metanol en la mezcla de reacción. La cantidad de metanol convertida a cloruro de metilo puede reducirse a un 20% o menos cuando una más elevada temperatura de control principal se emplea en el paso de la pirólisis.

El CMBME crudo, procedente de las corridas experimentales con isobutileno diluido, se pirolizó en NMP a las condiciones típicas de reacción. El rendimiento del isopreno fue de 64.7% y el rendimiento de los éteres insaturados intermediarios fue de 3.2%. La conversión del CMBME fue mayor del 90% y la conversión al aducto de 2 buteno con CME fue cercana al 80%. Dentro de los límites de la precisión experimental, todo el aducto de 1 buteno se recuperó sin cambio alguno en el residuo de NMP. La destilación del isopreno crudo dió una fracción superior al 99.5% de pureza. El piperileno no se detectó en esta muestra de isopreno.

El camino para la descomposición del CMBME en NMP para dar isopreno, se cree que este vinculado con la pérdida de cloruro de hidrógeno, seguido por la ruptura del intermediario, el éter alílico insaturado a causa del hidroccloruro de NMP. Los éteres no activados por un enlace alílico, se descomponen muy lentamente y solamente por el hidroccloruro de NMP. La descomposición del éter alílico intermediario, da en suma, además del metanol, 1 cloro 3 metil 3 buteno y posiblemente isómeros alílicos. Pequeñas cantidades de 1 cloro 3 metil 3 buteno se detectan en todos los experimentos de pirólisis. El cloruro de hidrógeno se forma rápidamente a partir de este compuesto para regenerar al hidroccloruro de NMP y dar isopreno. El metanol reacciona con el hidroccloruro de NMP para dar cloruro de metilo y agua a una rapidez compatible con las proporciones de cloruro de metilo y metanol presentes. Por lo tanto, el CMBME puede convertirse a isopreno con muy alta eficiencia al calentarlo en NMP, con pequeñas o no pérdidas de este solvente.



Los estudios que emplearon 2 tipos de cribas moleculares en fase vapor utilizando un simple reactor vidriado de borosilicato obtuvieron una conversión de CMBME cercana al 100% en todas las corridas experimentales que las usaron. El máximo rendimiento del isopreno crudo fue cercano al 85% a la temperatura de 250°C. Estos catalizadores se utilizaron durante 48 horas sin la más visible indicación de destrucción o pérdida de actividad.

Nota: Una completa información sobre la purificación de materiales empleados, investigaciones de laboratorio, catalizadores estudiados, resultados y métodos para efectuar las corridas experimentales de los diferentes casos presentados, ejemplos de comprobación experimental, balances de materiales, además de como se efectuó el análisis y experimentación de los reactivos e intermediarios, así como de los equipos y tipos de cribas moleculares que se utilizaron para el caso, se localiza en la referencia 23 de la bibliografía.

Descripción del Proceso (24): El formaldehído, el metanol y el cloruro de hidrógeno anhidro, reaccionan a condiciones ambientales para formar el éter clorometílico CME. Se obtienen altos rendimientos de CME en base a la conversión de formaldehído. El CME reacciona con un exceso de isobutileno a temperatura ambiente con un catalizador homogéneo como los metales halógenos para formar el 3 cloro 3 metil butil metil éter CMBME. La conversión del CMBME es del 100% y la selectividad hacia el CMBME es casi del 100%, además de que el catalizador de  $TiCl_4$  puede recuperarse.

El CMBME se separa del exceso de isobutileno que se recirculará. El CMBME purificado, se descompone a isopreno, metanol y cloruro de hidrógeno en un solvente no vol de NMP para la operación de descomposición a 250°F. El isopreno se purifica por

destilación y se seca. El solvente ya usado, el metanol y el cloruro de hidrógeno se recuperan y recirculan.

**PROCESO SUMITOMO:** En principio, este proceso es similar al proceso Marathon.

Se sabe que este proceso desarrollado en Japón, hace reaccionar al isobutileno con el éter etilen glicol en fase gaseosa y en una proporción molar que varía de 1 a 1 y de 15 a 1 respectivamente, en la presencia de un diluyente inerte ( $N_2CO_2$ ) y a una temperatura de 200 a 500°C sobre un catalizador. El subproducto, el óxido de etileno, reaccionará con el formaldehído para obtener más éter etilen glicol que se recirculará a la reacción (2).

**FABRICACION DE ISOPRENO A PARTIR DE PROPILENO:**

**PROCESO GOODYEAR/SCIENTIFIC DESIGN.** Este proceso se desarrolló en forma mancomunada por la Goodyear Tire and Rubber Co. y la Scientific Design Co. en vista de que sus investigaciones se enfocaron hacia el mismo objetivo (39). Al crearse esta situación, se unieron para complementar las bases del proceso que ahora se conoce como Goodyear/S.D.. La Planta instalada por la Goodyear ubicada en Beaumont, Texas ha sufrido ya tres expansiones desde su creación (13).

Los investigadores establecieron que este proceso es capaz de adaptarse directamente a una planta de tamaño industrial a partir de una planta simulada en el laboratorio (12).

El proceso está relacionado integralmente a los demás procesos que manufacturan isopreno, ya que las reacciones que lo producen son similares en su desarrollo excepto por el paso de la pirólisis. Las reacciones pirolíticas se conocen como algo ineficientes pues no solamente resultan en un desperdicio de materias primas sino que conducen a -

problemas adicionales de purificación (19).

La fuente del propileno se halla disponible en grandes cantidades como subproductos de las refinerías, por la deshidrogenación del propano o como subproducto de la manufactura del etileno (19).

La tecnología desarrollada para este proceso consiste de tres etapas (2):

- 1.- La dimerización del propileno a 2 metil 1 penteno
- 2.- La isomerización del 2 metil 1 penteno a 2 metil 2 penteno
- 3.- La descomposición pirolítica del 2 metil 2 penteno a isopreno.

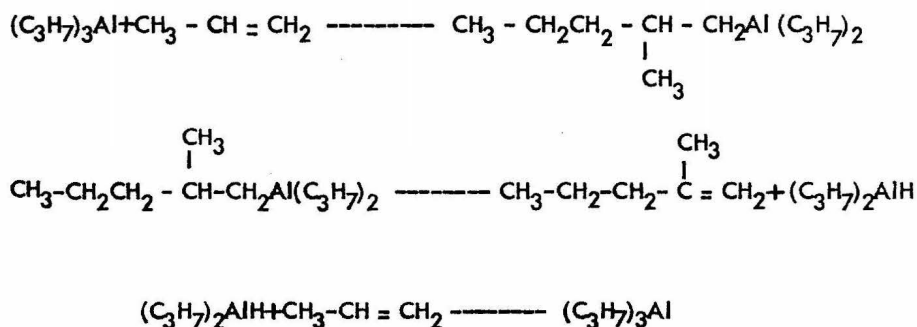
En el primer paso, 2 moléculas de propileno se combinan para producir el 2 metil 1 penteno con 5 átomos de carbono en una cadena lineal y el sexto carbono se ramifica del segundo carbono terminal. El catalizador utilizado por la ruta es el tri-n-propil aluminio (2), escogido entre otros varios. Este catalizador es del tipo Ziegler-Natta. La extrema actividad del catalizador hace que sea imperativo que el propileno este libre de impurezas tales como compuestos polares y oxígeno antes de enviarlo a la unidad de dimerización, de lo contrario se consumiría una cantidad excesiva de catalizador (39). Este paso del proceso requiere de un equipo semejante a un cambiador de calor de tubos y coraza, cuyo fin es controlar la temperatura de la reacción exotérmica. El propileno pasa por los tubos y un congelante por la coraza, el cual absorbe el calor de reacción (21).

Las condiciones del proceso se reportan a una presión de 200 atmósferas y a una temperatura de 150 a 250°C con niveles de conversión de 95% o mayores. Esto nos muestra que la dimerización es completamente selectiva hacia la formación de 2 metil 1 penteno utilizando este catalizador (2).

Los metil pentenos, predominantemente el 2 metil 1 penteno se forman en procesos de alta eficiencia en las refinerías a partir de propano-propeno (7).

El no poder controlar la manufactura y manejo del tri-n-propil aluminio puede ser un obstáculo para escoger este proceso (2).

La secuencia de la dimerización del propileno con tri-n-propil aluminio es la siguiente:



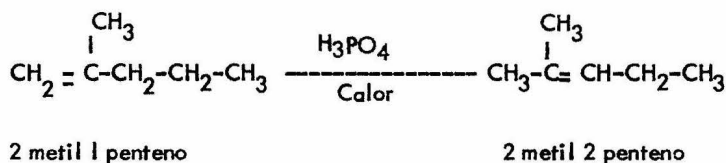
El calor de descomposición rompe la cadena lineal de 5 carbonos del 2 metil 1 penteno en una de cuatro. Sin embargo, el 1 penteno tiende a romperse en la posición equivocada. Esta dificultad se superó cambiando el doble enlace; el dimero 2 metil 1 penteno se convierte a 2 metil 2 penteno por una reacción de isomerización (19).

En el segundo paso, la isomerización del 2 metil 1 penteno a 2 metil 2 penteno se realiza con un catalizador del tipo ácido sólido, en este caso de ácido fosfórico (2). La reacción se efectúa entre 150 y 300°C con un espacio velocidad del líquido de 0.5 a 20 Hr<sup>-1</sup>. El equilibrio termodinámico a 227°C es del orden de 30.60% para el 2 metil 1 penteno y de 69.4% para el 2 metil 2 penteno (2).

Desde 1960 la Goodyear a probado al ácido fosfórico como catalizador entre las temperaturas de 150 a 700°C con un tiempo de contacto de 0.001 a 2 segundos.

Los productos de la isomerización son superiores al 60%. La Scientific Design utilizó zeolitas y resinas sulfónicas de intercambio iónico como soportes a bajas temperaturas y a la presión atmosférica (2).

Sin embargo, el mejor soporte es la alúmina activada en sulfato de aluminio, es te permite el equilibrio y reduce las reacciones laterales. La isomerización se obstruye por alguna reacción de polimerización pero pueden obtenerse conversiones del 99% (2).



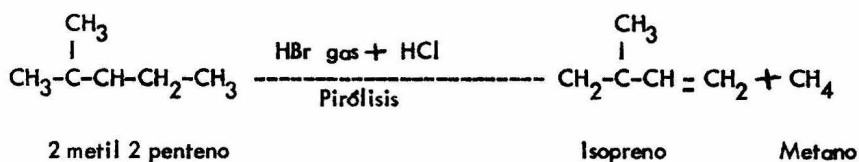
Los pasos anteriores conjuntan una limitación ideal para la ineficiencia de la pi rólisis o reacción de descomposición, además de que el descubrimiento de un nuevo catalizador, el bromuro de hidrógeno en fase vapor eleva el rendimiento de la pirólisis - (2).

La descomposición del 2 metil 2 penteno corresponde a una desmetanación del - metil hexeno. La descomposición entre 50 y 70°C de una fracción del dímero de hexano efectuada a una temperatura de 750°C con un tiempo de contacto de 0.25 segundos sin utilizar el HBr, da una fracción gaseosa que contiene de 30 a 40% de metano, de 10 a 15% de etileno y de 5 a 8% de propileno y 0.4% de benceno, y un condensado que con tiene ciclopentadieno, isopreno y piperileno. La fracción de 32 a 34°C contiene de 80 a 85% de isopreno con un producto total cercano al 15%. El vapor permite la formación de Coque (2).

Al utilizar el bromuro de hidrógeno se mejoran los productos con isopreno; normalmente se utilizan de 4 a 6 moles por ciento de bromuro de hidrógeno para una conver

sión de 55% y un producto del 65% de isopreno. Las bajas concentraciones mejoran grandemente la eficiencia de la reacción descomposición (19). Esto lleva a todos los productos dentro de los límites económicos a pesar de que la creación de metano durante la pirólisis resulta en una pérdida del 19% teórica, no hace que se pierda la efectividad económica de la ruta (21), además de que los subproductos tienen valor como combustible (15). La principal característica del paso pirolítico es la eliminación de los subproductos acetilénicos o compuestos de triple enlace resultantes de la severa descomposición y son extremadamente venenosos a los catalizadores polimerizantes del hule, razón por la cual deberán separarse a solo un contenido de pocas partes por millón (21). Disminuyendo la temperatura de entrada al fraccionador se eliminó la formación de materiales acetilénicos al adicionar el vapor generado en la sección de convección del horno con el flujo reaccionante y para ayudar también al control del tiempo de residencia en los tubos de reacción, este varía de 0.5 a 0.03 segundos. Este efecto también disminuyó la formación de otras reacciones laterales. Los productos acetilénicos son difíciles de separar por lo que deberán destilarse extractivamente del isopreno por métodos convencionales (21). El isopreno debe someterse a una destilación extractiva ya que forma azeótropos con los subproductos (39). La reacción pirolítica se realiza en presencia de HCl(2). Esta es una de las razones más importantes del porqué la ruta de la pirólisis de la dimerización del propileno es de bajo costo. Los consumos de catalizador son esencialmente bajos debido a que puede recuperarse y reutilizarse.

Los especuladores ven un problema en la baja producción obtenida en la pirólisis (14).



Descripción del Proceso (12, 20, 21): El propileno fresco se mezcla en la entrada del proceso con el catalizador de Tri-n-propil aluminio reciclado de un separador a dos fases y con el propileno que no reaccionó procedente de la destilación del dímero de propileno. El flujo combinado se bombea a una presión de 200 atmósferas y se calienta a la temperatura de 150 a 250°C antes de pasar al reactor. El efluente del reactor se pasa directamente a un separador a dos fases donde se separa el catalizador y los hidrocarburos pesados como fondos para recirculación. Del domo de este separador, el 2 metil 1 penteno, propileno e hidrocarburos ligeros se envían a la sección de destilación; el 2 metil 1 penteno se recupera como producto del domo de la última de las torres del sistema de destilación contiguo al separador. El 2 metil 1 penteno se calienta entre 150 a 250°C y se pasa a través de un reactor de lecho fijo catalítico, siendo el catalizador del tipo ácido sólido (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). El efluente de esta reacción se pasa a una columna de destilación donde el producto, el 2 metil 2 penteno (PE-67°C) se separa del 2 metil 1 penteno (PE = 61.5°C) que no isomerizó como producto del fondo de la destilación. Posteriormente el 2 metil 2 penteno se mezcla en un tanque agitado con el catalizador de bromuro de hidrógeno. La mezcla se bombea a un horno pirólitico que esta entre los 600 a 800°C, siendo esta la temperatura a la cual se efectúa la reacción. El efluente del horno se pasa a través de un sistema que comprende un enfriador en donde se recupera el HBr que se recircula al horno pirólitico, un desmetanizador, un fraccionador de hidro -

carburos ligeros y finalmente el isopreno obtenido se purifica en una torre de destilación extractiva. Se obtiene un isopreno con grado de polimerización con un contenido de 98% de estructura cis 1,4 (32).

#### FABRICACION DE ISOPRENO A PARTIR DE ACETONA Y ACETILENO.

PROCESO SNAM PROGETTI: Algunos estudios iniciales de las reacciones del proceso fueron realizados durante la Segunda Guerra Mundial en Inglaterra bajo la dirección de Weizmann. Este proceso tiene aplicación comercial en aquellos países donde los derivados del petróleo y los precursores de otros procesos que fabrican isopreno no son abundantes (12).

La SNAM incluye en sus informaciones el know how tanto del monómero como del polímero del isopreno. La compañía ha desarrollado un sistema catalítico en coordinación para hacer el poli-isopreno y otras poliolefinas no tan solo basadas en alquil aluminio sino también en hidruros de aluminio (16).

En los laboratorios de la Societa Nazionale Metanodotti (SNAM) se ha desarrollado un proceso para la producción de isopreno a partir de acetona y acetileno de acuerdo a las tres siguientes etapas (27):

- 1.- Etinilación: La acetona y el acetileno reaccionan para formar el metil butinol (MBI).
- 2.- Hidrogenación Selectiva: Un azeótropo de MBI-Agua se obtiene después de destilar el producto de la primera reacción. Este se hidrogena selectivamente para formar el metil butenol(MBE).
- 3.- Deshidrogenación: El azeótropo de MBE-Agua de la segunda reacción se deshidrata para formar el isopreno.



Especificaciones de las Materias Primas (2, 27):

Acetona:	Pureza Mínima .....	99% en peso
	Acidos (acético) .....	0.002% en peso máximo
	Materias no Volátiles ....	0.001 % en peso máximo
	Agua .....	0.1% en peso máximo
Acetileno:	Pureza Mínima .....	99.7% en peso
	Alenos y metil acetilenos ..	0.3% en peso máximo
	Propileno .....	0.1% en peso máximo

Puede aceptarse cierta variación en la pureza del acetileno. El amoníaco es ordinariamente puro para la síntesis, aunque el amoníaco anhidro de fertilizantes puede utilizarse para este caso. El hidrógeno se produce por el fraccionamiento de hidrocarburos o por electrólisis; no deberá contener más de 10 ppm de azufre o de arsénico y tan solo cerca de 100 ppm de CO<sub>2</sub>, puede permitirse que contenga n trgeno aunque pudiera significar un cambio en las condiciones de operación siendo que verdaderamente la velocidad de hidrogenación dependerá de la presión parcial del hidrógeno.

El contenido de agua en la acetona no resulta crítico, puede existir en un 2 a 3% pero, sin embargo, esto ocasionaría un gran consumo de KOH catalítico y detener así la reacción de etinilaci n.

Química del Proceso:

El paso de la etinilaci n toma lugar en el intervalo de temperatura de 10 a 40 C y a una presión de 20 kg/cm<sup>2</sup> utilizando amoníaco líquido que es un excelente solvente del acetileno así como de los reactivos que intervienen en la reacción. Este es un solvente económico de fácil recuperación, ya que se separa fácilmente del producto de la

reacción debido a su alta presión de vapor, siendo además un solvente polar igual al agua, es altamente ionizable y favorece la reacción iónica. La alta presión de vapor del amoníaco permite que se empleen altas concentraciones de acetileno a baja presión parcial (27).

Para prevenir la formación de subproductos de la acetona, se utiliza un exceso de acetileno en cantidades ligeramente mayores para proteger la estequiometría y mejorar la cinética de la reacción (25,27).

La reacción se cataliza con hidróxido de potasio (KOH) en solución acuosa. Esta no requiere de un medio completamente anhidro. La cinética es de primer orden dependiendo de la concentración del acetileno. La relación entre la velocidad de reacción y la concentración del catalizador es más complicada y es de un orden cercano a la unidad. La reacción es irreversible, cuantitativa y de rendimiento excepcional. La reacción puede efectuarse en un periodo que puede variar de pocos minutos a varias horas de acuerdo a las condiciones de operación, las condiciones de operación hacen inadmisibles que se excedan la presión y temperatura ya especificadas (14,27).

De 50 a 60 moles de MBI por mol de catalizador en fase líquida se producen en la reacción, ambos, el MBI y el agua producidos tienen un efecto retardante en la reacción. El MBI crudo se refina por destilación convencional y se extrae en forma de un azeótropo con agua (74% en peso de MBI). Si se desea, se puede obtener un producto anhidro destilando con benceno; después de esta destilación tiene una pureza mayor del 95% en peso (27).

La reacción se termina por la adición de un neutralizador que descompone al catalizador. La presión se desciende a la atmosférica en un tanque separador adecuado.

El segundo paso de la destilación toma al MBI del domo en forma de azeótropo, lo que permite la desactivación de las sales catalíticas y la separación de los subproductos pesados (12).

#### Reacción de Etilación.



Hidrogenación Selectiva: Resulta conveniente utilizar el azeótropo MBI-Agua, para la hidrogenación selectiva en fase líquida a una presión de 5 a 10 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura de 30 a 80°C.

Los catalizadores tratados en este paso han sido: Cobre, Acero impuro con Aluminio, Paladio con Carbonato de Calcio, Cobre con Plomo en presencia de Nitrógeno, Platino activado con Sulfato de Bario y Cesio y Platino activado con Radón y Sulfato de Bario (2). Finalmente se encontró que el mejor catalizador selectivo es el Paladio Coloidal con un soporte apropiado en presencia de un inhibidor, que evita la formación de 2 metil 2 butano (MBA). La conversión es total de MBI a MBE, conteniendo menos del 1% de productos saturados como el MBA (26,27).

La cinética de la reacción tiene una correlación de primer orden conforme a la concentración del catalizador y a la presión del hidrógeno, mientras que la velocidad de la misma no depende de la concentración de MBI. Para que la selectividad sea adecuada, la temperatura de reacción necesita estar cuidadosamente controlada dentro de un intervalo limitado a pocos grados, lo que significa que se deberá extraer el calor de la reacción (27).

Siguiendo adecuadamente las condiciones del proceso, se reduce el consumo de

catalizador al alargarse la vida del mismo. Además de que su gran selectividad elimina la necesidad de separar al MBE del MBA ya que el punto de ebullición de sus azeótropos y alcoholes son similares, lo que hace que su separación sea costosa (27).

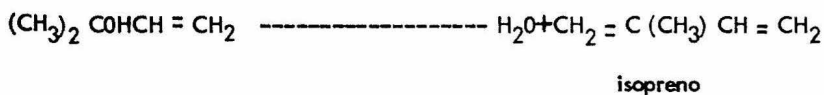
Después de separar el catalizador por centrifugación, este se recircula y el producto hidrogenado da origen a un azeótropo de MBE con Agua (67% de MBE peso) (27).

#### Reacción de Hidrogenación Selectiva.



**Deshidrogenación:** La deshidrogenación se efectúa pasando el vapor de azeótropo de MBE-Agua sobre alúmina comercial de alta pureza en un reactor que esta a la temperatura de 250 a 300°C y a presión atmosférica. El vapor generado en este reactor se lava con agua en una torre de absorción para recuperar pequeñas cantidades de MBE que no reaccionaron y para separar otros subproductos. El resultado es un isopreno crudo que se somete a una destilación final para separar los productos pesados y ligeros finales. El catalizador de la deshidrogenación tiene una vida activa de más de 100 horas y puede regenerarse fácilmente por combustión del producto carbonizado que esta depositado en la superficie. Una carga de catalizador puede regenerarse varias docenas de veces (27).

#### Reacción de Deshidrogenación.



**Descripción del proceso (26,27):** La mezcla de amoníaco acetileno se eleva a la presión de 20 kg/cm<sup>2</sup> y a la temperatura de 10 a 40°C. La alimentación líquida junto con la -

acetona y el catalizador de hidróxido de potasio, se bombean al reactor. Se aconseja trabajar con un exceso de acetileno para evitar la formación de subproductos de la acetona. El producto de la reacción se pasa a un segundo reactor en el que se adicionan los productos químicos para la descomposición del catalizador. El efluente de este segundo reactor se pasa a un separador a dos fases en donde la reducción de la presión a la atmósfera provoca la evaporación del amoníaco y el exceso de acetileno, esta fase gaseosa se recircula posteriormente al reactor. El líquido separado se destila en dos columnas, la primera recupera pequeñas cantidades de acetona que no han reaccionado y la segunda elimina la fase acuosa de subproductos pesados y sales remanentes de la descomposición del catalizador de KOH.

El azeótropo de MBI-Agua se hidrogena selectivamente junto con el catalizador con hidrógeno en exceso a una presión de 5 a 10 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura de 30 a 80°C. El catalizador selectivo es paladio coloidal soportado en presencia de un inhibidor que evita la formación de MBA. El hidrógeno que no reacciona se recircula, mientras que el producto hidrogenado se despresuriza a la atmósfera y se centrifuga para separar al catalizador que se recircula. La mezcla de MBE-Agua resultante, se pasa a un reactor de deshidrogenación que contiene alúmina comercialmente pura a una temperatura de 250 a 300°C y a la presión atmosférica. El vapor generado en este reactor se lava en una torre de absorción con agua para recuperar pequeñas cantidades de MBE que no han reaccionado y algunos otros subproductos solubles en agua. El isopreno producido se somete a una destilación extractiva final para separar los productos pesados y ligeros finales y tenerlo en alta pureza con grado de polimerización. El isopreno rechazado de la planta de polimerización puede alimentarse a la sección de destilación extractiva.

Instrumentación: Los instrumentos requeridos para las líneas de la planta son modestos y convencionales. La instrumentación de los reactores no son especiales ni complicadas, de manera que no es necesario regular el tiempo del ciclo de operación. En las columnas de destilación, los indicadores de temperatura, presión y flujo son estándares.

TABLA DE PUREZA DEL ISOPRENO (27)

Isopreno .....	98.5% en peso mínimo
Olefinas .....	1.5% en peso Máximo
Hidrocarburos Saturados .....	100 ppm máximo
Oxígeno .....	100 ppm máximo
Dímero de isopreno .....	100 ppm máximo
Isopropil Acetileno y Compuestos Ace- tilénicos .....	50 ppm máximo
Compuestos orgánicos conteniendo O <sub>2</sub> , S y N <sub>2</sub> .....	100 ppm máximo
Ciclopentadieno .....	No contiene
Piperileno .....	No contiene

El isopreno de esta composición puede polimerizarse con alquil aluminio y cloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>). El polímero resultante contiene 96% de cis 1,4 isopreno.

#### PURIFICACION FINAL DEL ISOPRENO (6, 8, 34)

El aislamiento y detección de más de 18 impurezas en las fuentes comerciales de isopreno se ha efectuado en el centro de investigaciones de la B.F. Goodrich. Algunos de los inhibidores fueron: 1,3 ciclopentadieno, alfa acetilenos, 2 butino y sulfuros orgánicos.

Destilación: Con 45 platos teóricos y un cociente de reflujo de 45:1, con un periodo de estabilización inicial de 4 horas, se produce un isopreno con una pureza final de 99.2 a 99.7%.

Detalles sobre la comparación de diferentes poli-isoprenos que tienen o no previa destilación, grado de pureza de las distintas fracciones de destilación, descripción del

equipo empleado, platos teóricos necesarios, equipo de control, presión de trabajo, condiciones de operación, etc., se localizan en la referencia 34 de la bibliografía.

Ciclopentadieno: Se puede eliminar por:

1.- Filtración a 25 - 30°C sobre anhídrido maléico o en una solución de benceno-anhídrido maléico, de manera que su concentración pueda reducirse a 1 ppm o;

2.- Poniendolo en contacto con benzaldehído en presencia de etóxido de sodio y tratamiento con  $\text{NaHSO}_4$ .

Acetileno: Puede separarse por:

1.- Hidrogenación selectiva sobre un catalizador de níquel o molibdeno tal y como se realiza en la URSS y Alemania.

2.- Por tratamiento a 440°C sobre un catalizador de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4$  sobre KOH en presencia de vapor.

3.- Tratamiento con sodio metálico.

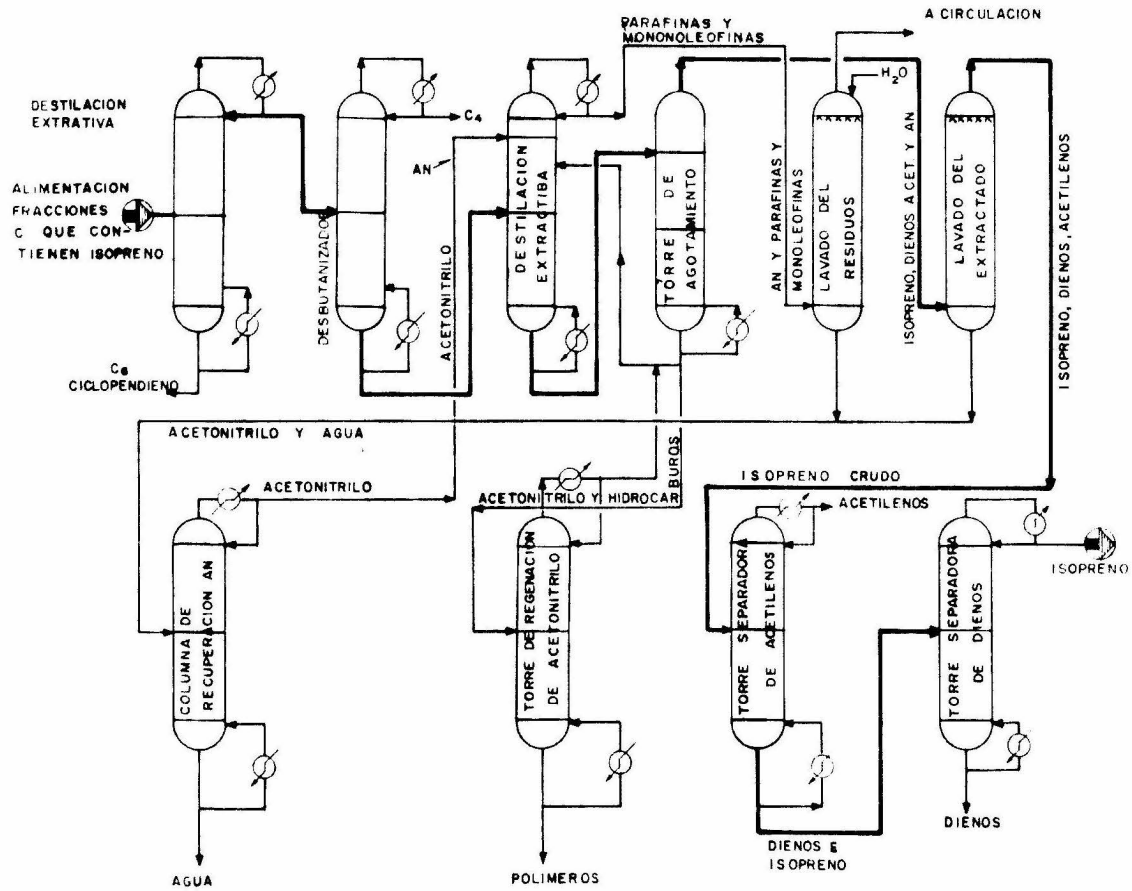
4.- Adsorción sobre un tamiz molecular a 125°C con una velocidad de flujo de 3 volúmenes de isopreno por volumen de tamiz molecular.

Compuestos de Azufre y Nitrógeno: Se separa a cantidades inferiores a las 2 a 20 ppm al tratar al isopreno con carbón activado (8).

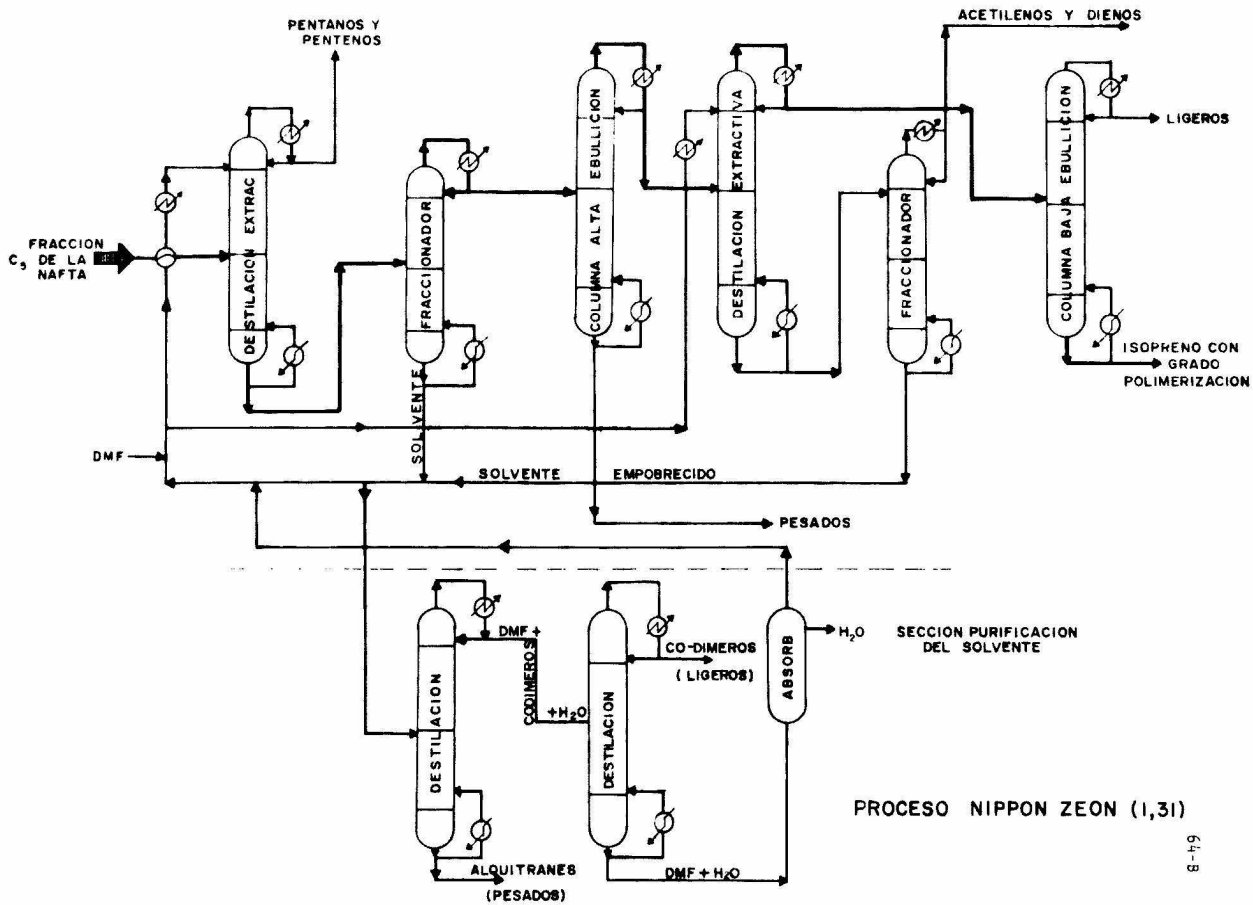
Se ha investigado el uso del  $\text{CO}_2$  como un agente oxidante para separar el carbón del catalizador y de los alcanos deshidrogenados. La oxidación directa del carbón y los alcanos produce un producto muy útil, el CO. Este método ofrece la posibilidad de generar mezclas de monóxidos específicos carbo-olefínicos útiles a los procesos de carbonilación (reacciones Oxo). La desventaja del proceso es que tanto la oxidación del carbono a CO como de la olefina son endotérmicas y requieren que el equilibrio se con-

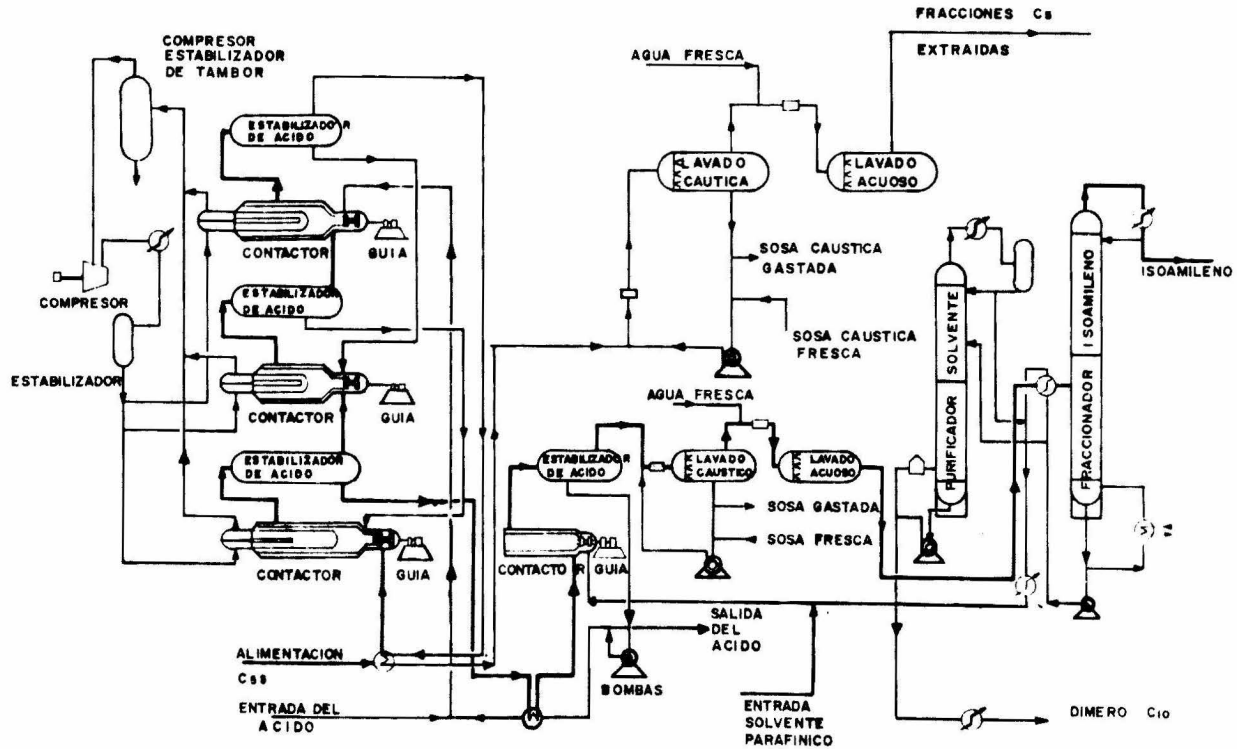
trole. Sin embargo, se cree que estos problemas se pueden evitar alternando una alimen-  
tación de alcorno y CO<sub>2</sub>.



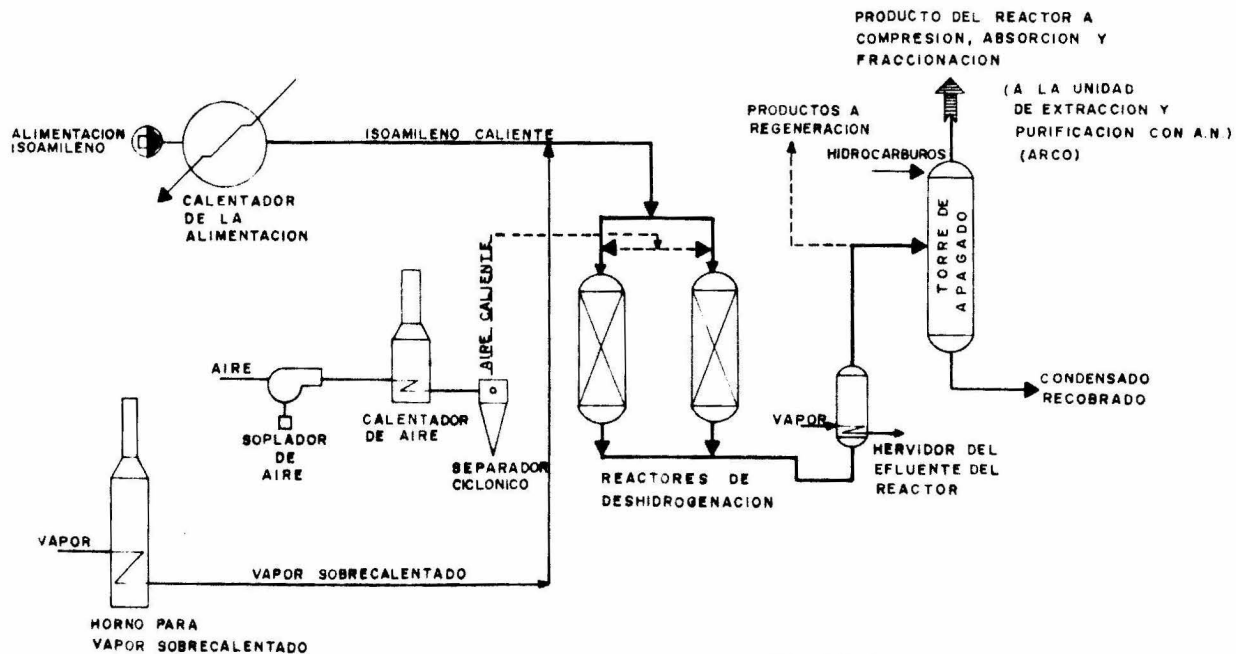


PROCESO DE EXTRACCION DE LA ARCO (I)

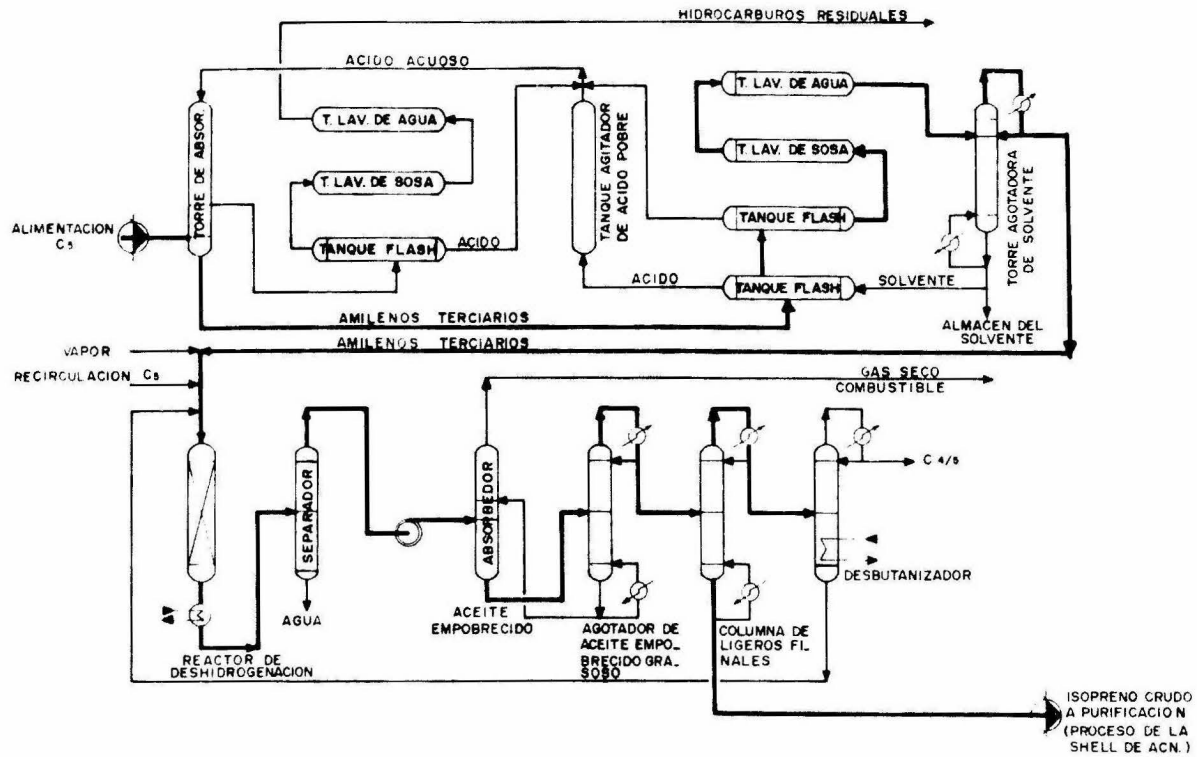




PROCESO DE EXTRACCION ISOAMILENOS  
 CON H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3)  
 ARCO / STRATFORD



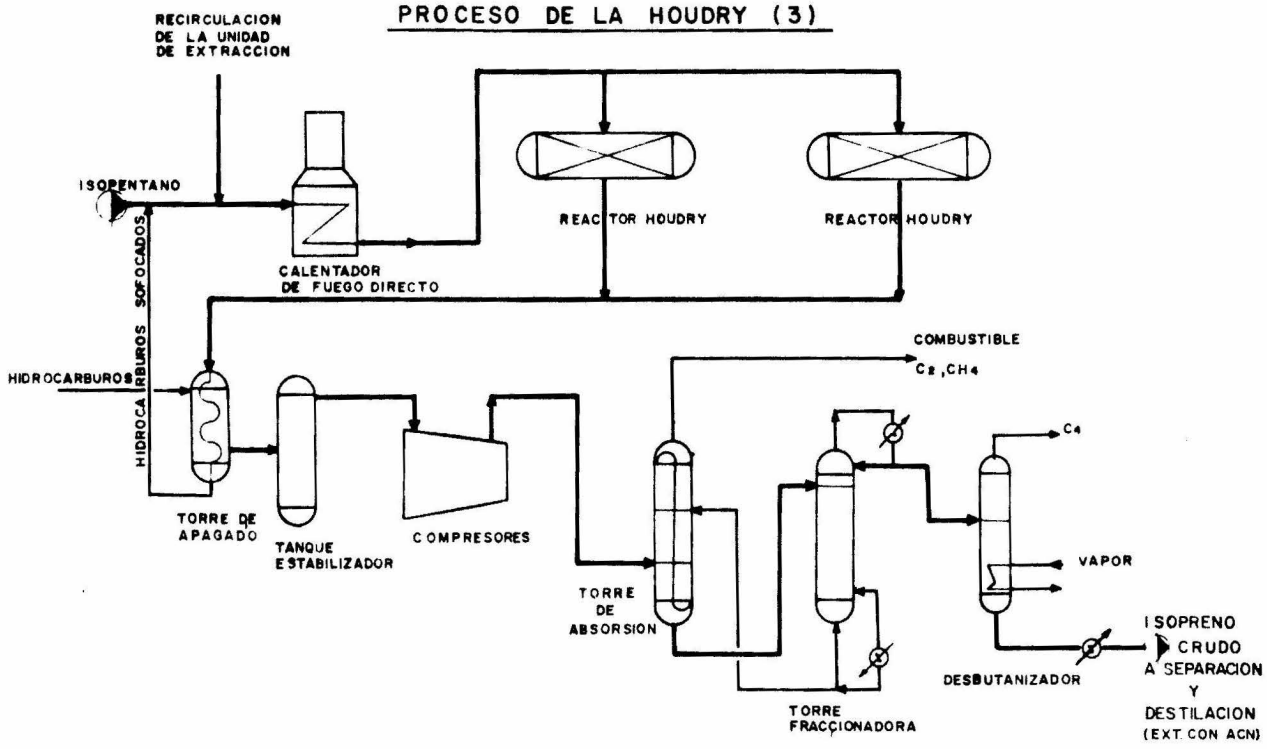
PROCESO DE DESHIDROGENACION DE ISOAMILENO DE LA DOW (3)

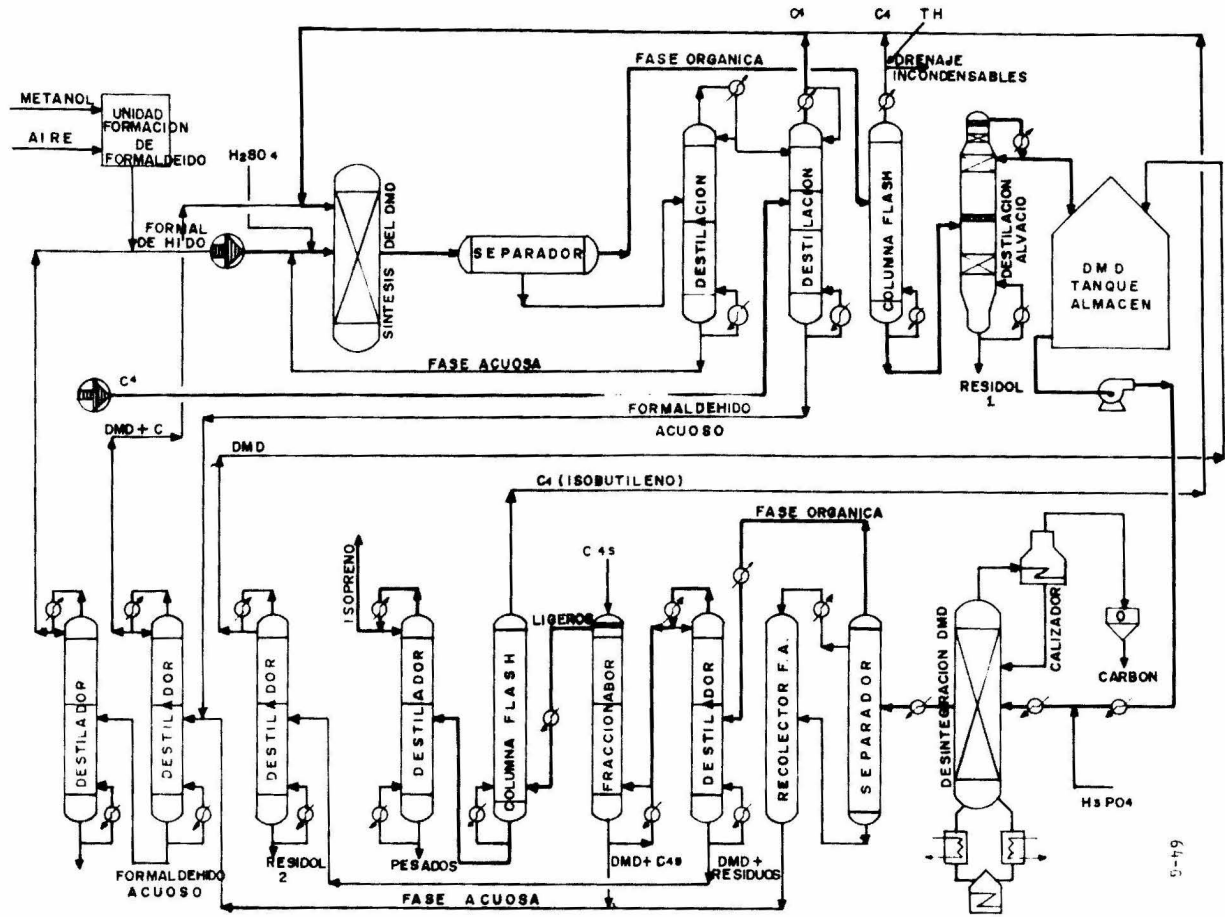


PROCESO DE LA SHELL ( 22 )

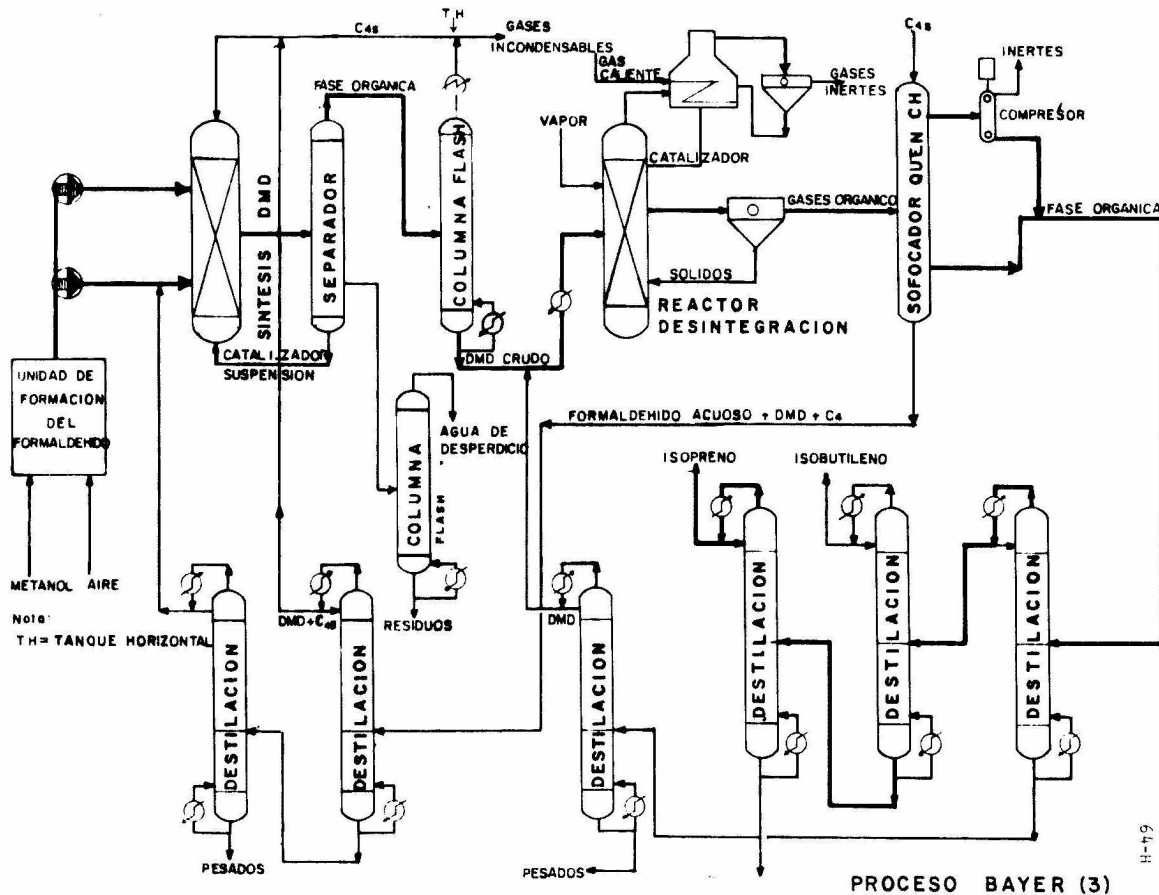
64-E

### PROCESO DE LA HOUDRY (3)

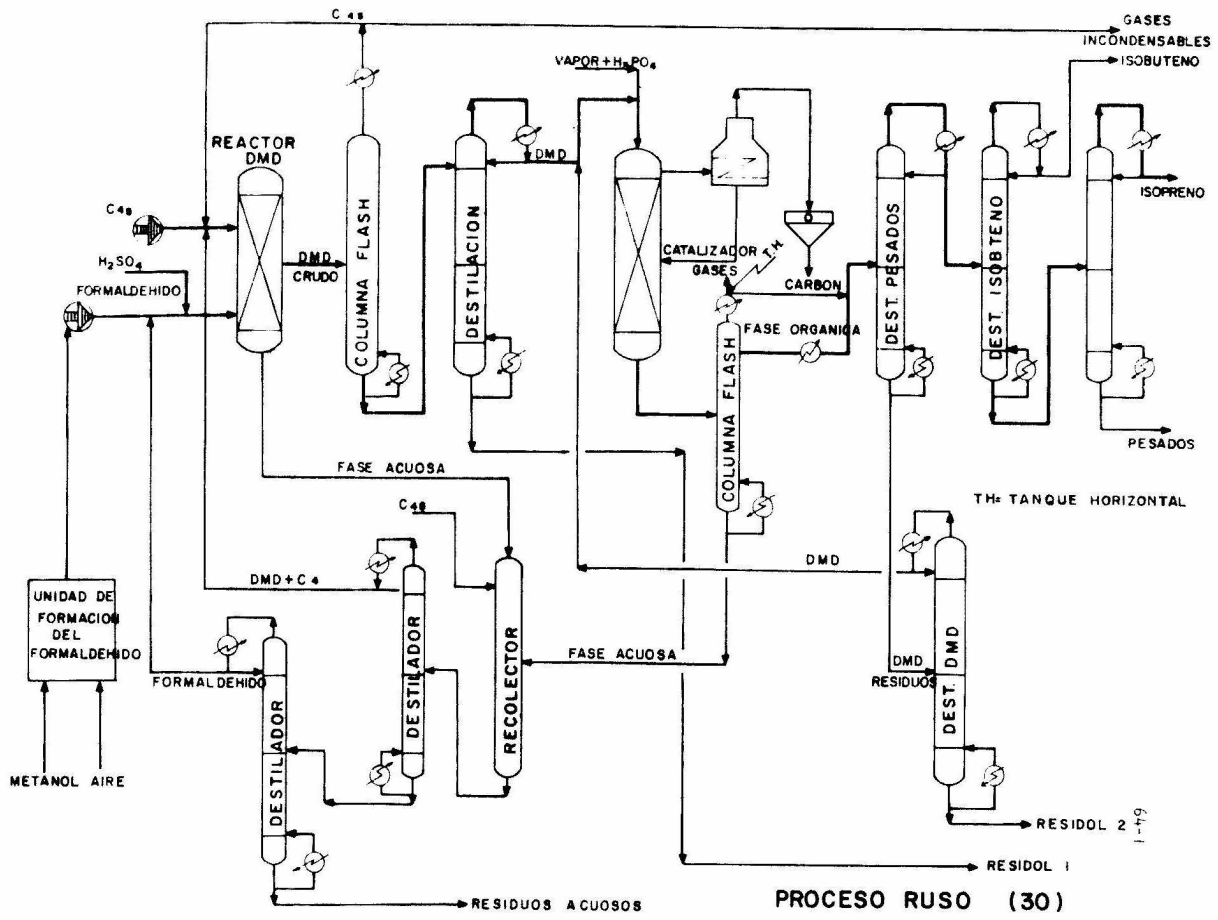


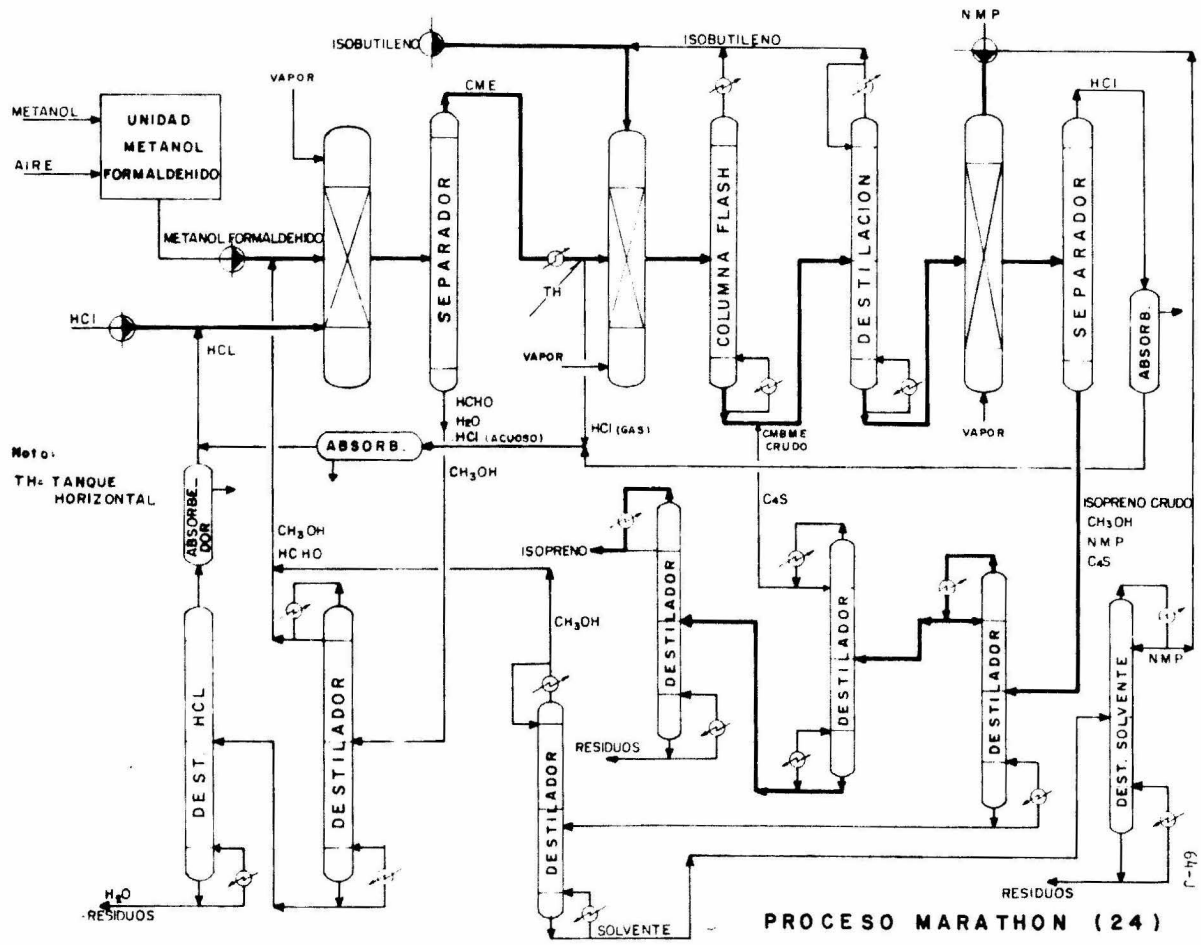


PROCESO I.F.P. (2)



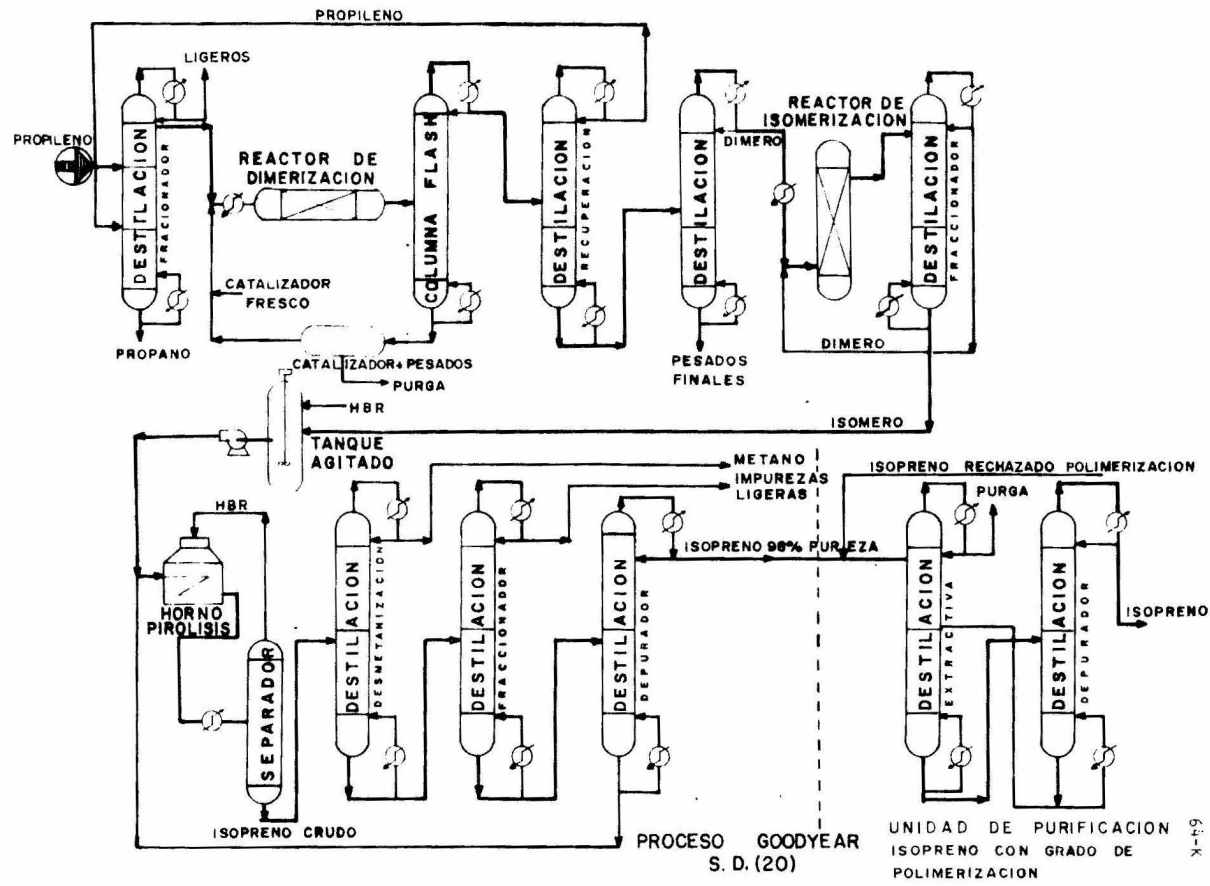


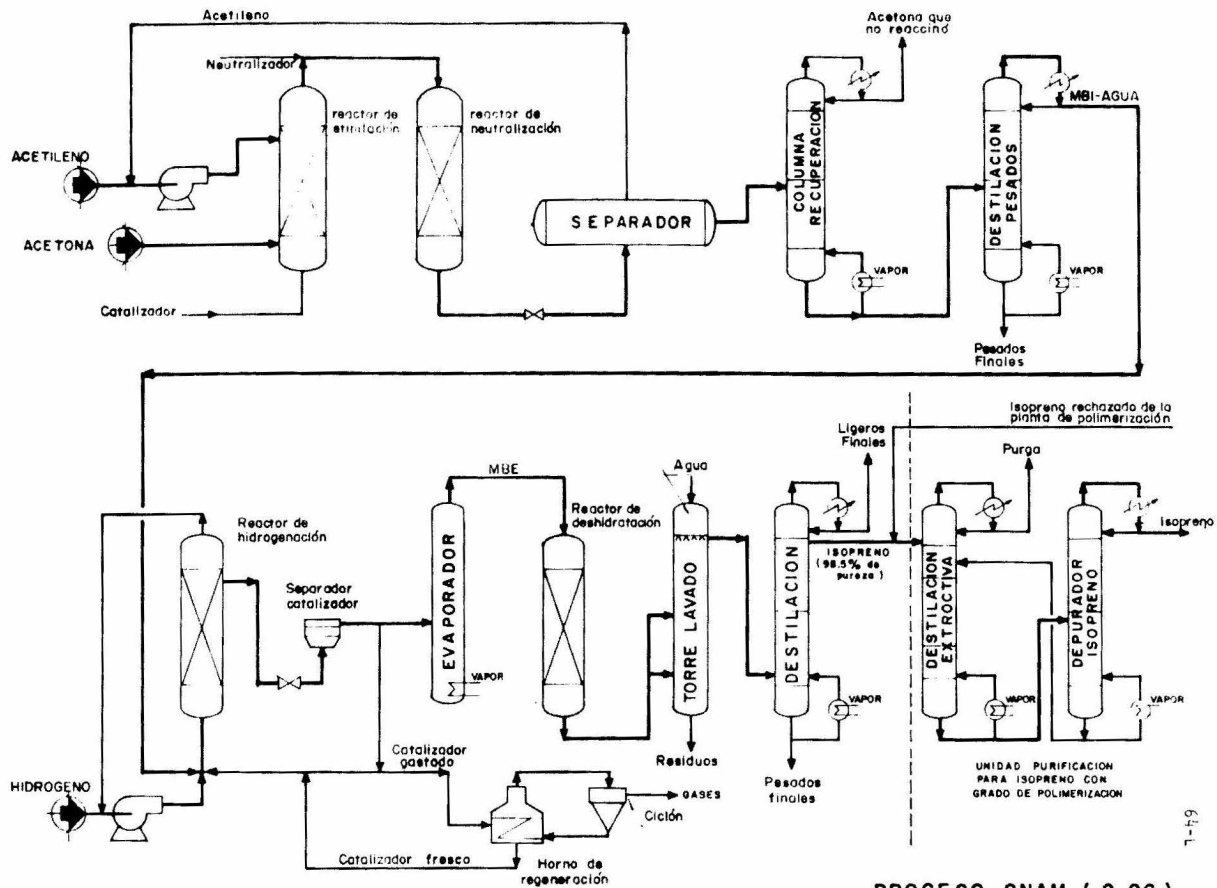




No 10.  
TH: TANQUE  
HORIZONTAL

PROCESO MARATHON (24)





PROCESO SNAM ( 2, 26 )

## ANALISIS DE MERCADO EN MEXICO

El estudio se orienta principalmente a la determinación del consumo nacional aparente de hule natural. Se presenta también una relación de la producción, importación y exportación de las resinas sintéticas, además de señalar la capacidad instalada de producción de ellas en México.

La razón de que se determine el consumo nacional aparente del hule natural se debe a que el poli-isopreno, materia en cuestión, es el único compuesto que puede - substituirlo de una manera mejor por la similitud de sus propiedades físicas y químicas.

La fuente de información la constituyen los Anuarios Estadísticos de Comercio Exterior tanto de la Secretaría de Industria y Comercio como del Banco Nacional de Comercio Exterior, además de otras publicaciones y cierta información directa.

## IMPORTACIONES

**HULE NATURAL:** Este material requiere previo permiso de importación, la cual se efectúa por la fracción arancelaria:

40.01.A.003  
40.05.A.002

El impuesto de importación es del 10% por kg. sobre precio oficial o de facturación. El precio oficial para el año de 1973 fué de \$6.50/kg.

En la Tabla A se presentan las cantidades y costos de las importaciones desde el año de 1960 hasta 1972. Los Países de donde se importaron estas cantidades fueron:

Estados Unidos (principalmente)  
Italia  
Japón  
Alemania Federal  
Reino Unido  
Brasil.

A partir de 1968 se empezó a importarlo de países africanos como:

Federación Malaya (Mayor parte)  
Ceylán  
Liberia

De países latinoamericanos como:

Panamá  
Guatemala

De países orientales como:

Singapur  
Indonesia

Y de países Europeos como:

Bélgica  
Luxemburgo

**HULES SINTETICOS:** En la Tabla B se incluyen varios tipos de hules sintéticos, además de las cantidades importadas de poli-isopreno, las cuales no ascienden a más de 1,000 ton anuales en sus dos variedades. Los principales países que exportan a México son:

Estados Unidos  
Alemania Federal  
Japón  
Canadá  
Suiza  
Bélgica  
Reino Unido  
Y otros más

#### PRODUCCION NACIONAL

**HULE NATURAL:** Los valores correspondientes están referidos en la Tabla C.

El Programa Nacional de Producción de Hule Natural es la carta orgánica en - cargada de su producción. No ha funcionado por el mal encausamiento de su política y por causas económicas.

El Instituto Mexicano del Café y el Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas, son organismos coordinadores y ejecutores del programa nacional de producción del hule natural.

Desafortunadamente el impuesto a las importaciones que a congelado el gobierno federal, no se destina a la expansión de este cultivo. La inversión privada solo tendría una rentabilidad del 6% y además a largo plazo. No debe olvidarse también la presión que ejercen los monopolios internacionales del hule natural y sintético al fijar el precio mundial.

Se puede apreciar en las cifras establecidas, que el 95% del hule natural consumido en el país procede generalmente por importaciones.

La técnica del cultivo de la *Hevea Brasiliensis* (hule natural) es en México una de las más avanzadas del mundo, y fue desarrollada por el Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas a través de su campo experimental "El Palmar" localizado en Veracruz. Los estados de Veracruz, Chiapas, Tabasco y Oaxaca son propicios para el cultivo del hule natural.

**HULES SINTETICOS:** La producción en México se inició propiamente en el año de 1967 por las empresas Negromex, S. A. y Hules Mexicanos.

En las Tablas D y E se dan los datos de la producción basados en la oferta y en la demanda e importaciones respectivamente. La diferencia entre las cifras de un mismo año se deben a que existen excedentes de hules producidos en el país, los cuales no son solicitados para su consumo.

En la Tabla F se especifica la demanda de poli-isopreno en México. Las dos variedades de poli-isopreno entran al país conforme a la siguiente fracción arancelaria:

- a.- Oleoextendido: 40.02.B.007  
 b.- No Oleoextendido: 40.02.B.008

La demanda de poli-isopreno crecerá conforme disminuya su costo de producción en relación con el precio del hule natural, de manera que su precio de venta nivele o supere las diferencias (aunque no muy grandes). Entre sus propiedades químicas - más aún que las físicas.

Capacidad Instalada para Producir Hules Sintéticos en México.

Hules Mexicanos:

- a.- Estireno-Butadieno : 44500 Toneladas  
 b.- Polibutadieno-Acrilonitrilo : 1500 "

Negromex, S. A. : 30000 Toneladas

- a.- Polibutadieno Estireno  
 b.- Poli-isopreno (no se produce)  
 c.- Copolímeros de Butadieno-Estireno

Industrias Resistol, S. A.

- a.- Estireno-Butadieno: 4000 Toneladas

La inversión total de la industria hulera mexicana esta calculada en 289 millones de pesos y no existen perspectivas futuras de inversión por el momento.

En México se fabrican 5 tipos diferentes de hules sintéticos:

- 1.- Estireno-Butadieno (30 variedades) para llantas
- 2.- Polibutadieno (2 variedades)
- 3.- Polibutadieno-Acrilonitrilo (5 variedades)
- 4.- Latex de Estireno-Butadieno (14 variedades)
- 5.- Latex de Polibutadieno (6 variedades)

En 1973 se inició la producción de latex base sólida a partir de Polibutadieno-Acrilonitrilo.



## EXPORTACIONES

HULE NATURAL: Propiamente no se exporta como tal para consumo. Solo se envían - ciertas cantidades como muestra de calidad.

HULES SINTETICOS: Los datos correspondientes se localizan en la Tabla G.

CONSUMO NACIONAL  
APARENTE

HULE NATURAL:

<u>Año</u>	<u>Consumo Nal. Aparente</u>	
1960	23385	Toneladas
1961	23671	"
1962	23802	"
1963	21615	"
1964	32794	"
1965	20805	"
1966	20348	"
1967	22349	"
1968	25066	"
* 1969	29629	"
* 1970	31719	"
* 1971	35500	"
* 1972	38100	"

\* Estos valores pueden ser un poco elevados.

La determinación del Consumo Nacional Aparente se explica en detalle en la -  
Tabla H.

HULES SINTETICOS:

<u>Año</u>	<u>Consumo Nal. Aparente</u>	
* 1967	24031	Toneladas
* 1968	25893	"
* 1969	24359	"
* 1970	27575	"

<u>Año</u>	<u>Consumo Nat. Aparente</u>
* 1971	29134 Toneladas
* 1972	33187 "

\* Se basa en datos de la demanda requerida por el país, no en la oferta.

La determinación del Consumo Nacional Aparente se explica en detalle en la -  
Tabla I. En la Tabla J se presenta el Consumo de Hule Natural versión Negramex, -  
S. A., que incluye datos de las importaciones de distribuidores, llanteras e importado -  
res directos. No obstante que estos datos son menores a los anteriores, nos ofrecen un  
panorama interesante y descriptivo de la situación de la Industria Hulera Mexicana.

Principales Consumidores de Hule Natural y Sintético en México.

#### I.- Sector Llantero:

- 1.- Goodyear Oxo, S. A.
- 2.- Goodrich Euzkadi, S. A.
- 3.- General Papp, S. A.
- 4.- Firestone, S. A.
- 5.- Uniroyal, S. A.
- 6.- Hulera Tomel, S. A.

#### II.- Sector no Llantero:

- 1.- Industrias de Hule Galgo, S. A.
- 2.- Manufacturera León, S. A.
- 3.- Eterno Lite, S. A. de C. V.
- 4.- La Corona, S. A.
- 5.- La Universal, S. A.
- 6.- Gates Rubber de México, S. A.
- 7.- Citla, S. A.
- 8.- Aeroquip Mexicana, S. A.
- 9.- Hulera San Luis, S. A.
- 10.- Albany Nordiska, S. A.
- 11.- Hulva, S. A.
- 12.- Industrias Orizaba, S. A.
- 13.- Productos y Artículos Industriales, S. A.
- 14.- Compañía Hulera El Faro, S. A.
- 15.- Hulera Industrial Leonesa, S. A. de C. V.
- 16.- Elastómeros y Plásticos, S. A.

- 17.- Euskola, S. A.
- 18.- Hulera Excelsior, S. A.
- 19.- Gura, S. A.
- 20.- Clevite de México, S. A.
- 21.- Crumex, S. A.
- 22.- Hulera del Bosque, S. A.
- 23.- Hulera El Aguila, S. A.
- 24.- Industrial Atlas, S. A.
- 25.- Industrial del Calzado, S. A.
- 26.- Hulera Hércules, S. A.
- 27.- Hulera Tepeyac, S. A. de C. V.
- 28.- Hulera La India, S. A.
- 29.- Elastómeros Falcón, S. A.
- 30.- Hules, S. A.
- 31.- Industrial Hulera del Oeste, S. A.
- 32.- Industrias Tuck, S. A.
- 33.- Vin y Hul, S. A.
- 34.- West Rubber de México y otros más.  
S.A.

Las industrias llanteras consumen el 65% del hule natural y sintético en México.

#### PROYECCIONES

A continuación se presentan los pronósticos del Consumo Nacional Aparente tanto para el hule natural como para el sintético durante los próximos 5 años. La técnica de pronóstico empleada fué la de los Promedios Ponderados, utilizada por ser la que más se apega a los datos reales cuando estos presentan homogeneidad. Es un pronóstico optimista.

Para el pronóstico del hule natural se emplearon 10 datos correspondientes a los años de 1962 a 1972, excluyendo al de 1964 por tener una fluctuación especial. Para el pronóstico del hule sintético solo se emplearon 6 datos por ser los únicos disponibles - (1967 a 1972).

Incremento Medio Ponderado:

a.- Hule Natural = 6% anual

b.- Hule Sintético = 6.5% anual.

CONSUMO NACIONAL APARENTE

<u>AÑO</u>	<u>HULE NATURAL</u>	<u>HULE SINTETICO</u>
1973	40386 Toneladas	35344 Toneladas
1974	42809 "	37641 "
1975	45378 "	40008 "
1976	48101 "	42694 "
1977	50987 "	45529 "

Estos pronósticos no incluyen situaciones imprevistas ocasionadas por los cambios sociológicos y tecnológicos. Solo son optimistas.

Proyección del Poli-isopreno:

1.- No Oleoextendido: Tiene una excelente proyección ya que se utiliza para la fabricación de llantas, bandas, zapatos, cemento para calzado, cámaras, balones, ligas, tenis, hule piso, etc.

2.- Oleoextendido: Su proyección es nula a causa de que su uso es muy limitado.

Cabe considerar la demanda del hule butilo como una fuente que abastecerá la producción del isopreno. Este producto ofrece grandes perspectivas, pues posee un amplio mercado para la elaboración de cámaras para llantas, impermeables, recubrimientos de cables, diafragmas, en calafateo, etc.

PRECIO DEL HULE NATURAL EN EL MERCADO NACIONAL:

Por información directa de los distribuidores, entre ellos las compañías Crumex, S. A. y Hulera Tornel, S. A., se sabe que el precio promedio del hule natural es de \$ 22./Kg, en el mercado nacional. Esto representa un costo de \$20,000/Ton de hule natural aproximadamente.

TABLA A

<u>AÑO</u>	<u>TONELADAS</u>	<u>MILES DE PESOS</u>
1960	22985	172995
1961	23271	145263
1962	23402	149876
1963	21215	139635
1964	32394	185418
1965	19779	127500
1966	19285	127225
1967	20199	117587
1968	22626	111112
1969	26229	167862
1970	28219	160600
1971	31200	152312
1972	33500 *	167500

\* Valor sin comprobación oficial.

Los datos corresponden a las estadísticas anuales del Banco Nacional de Comercio Exterior.

TABLA B

<u>AÑO</u>	<u>TONELADAS</u>	<u>MILES DE PESOS</u>
1960	18912	113518
1961	22698	134989
1962	24008	136862
1963	25370	149133
1964	31941	181342
1965	29466	167263
1966	35473	195568
1967	21458	127990
1968	11255	84737
1969	8348	69112
1970	9608	79862
1971	10264	81312
1972	7316	60000

Estos datos corresponden a los emitidos por los anuarios estadísticos de Comercio Exterior de la Secretaría de Industria y Comercio.

TABLA C

<u>AÑO</u>	<u>TONELADAS</u>
1960	400
1961	400
1962	400
1963	400
1964	400
1965	1026
1966	1063
1967	2150
1968	2400
* 1969	3400
* 1970	3500
* 1971	4300
* 1972	4600

\* Valores Estimados. Es muy factible que sean algo menores. (10)

TABLA D (Oferta)

<u>AÑO</u>	<u>TONELADAS</u>
1967	10305
1968	30425
1969	38566
1970	Estas cantidades mantienen un estandar de es tancamiento con aproximadamente el 31% de la capacidad instalada ociosa.
1971	
1972	

TABLA E (Demanda e Importaciones)

<u>AÑO</u>	<u>TONELADAS</u>
1967	2793
1968	16980
1969	19899
1970	19199
1971	20991
1972	27184

Estos datos corresponden a los anuarios estadísticos de la Secretaría de Industria y Comercio.

TABLA F

AÑO	POLI-ISOPRENO OLEOEXTENDIDO (Edo. Sólido)		POLI-ISOPRENO NO OLEOEXTENDIDO	
1964	127.065	Ton.	229.499	Ton.
1965	214.152	"	476.253	"
1966	289.601	"	639.223	"
1967	71.061	"	570.255	"
1968	177.358	"	438.932	"
1969	68.620	"	721.084	"
1970	69.000	"	872.511	"
1971	70.500	"	970.000	"
1972	72.028	"	1095.102	"

Estos datos concuerdan con aquellos de los anuarios estadísticos de la Secretaría de Industria y Comercio (10).

TABLA G

<u>AÑO</u>	<u>TONELADAS</u>
1967	219.5
1968	2342.1
1969	3888.0
1970	1232.0
1971	2121.0
1972	1313.0

Anuarios estadísticos de la Secretaría de Industria y Comercio.

TABLA H

AÑO : IMPORTACIONES + PRODUCCION NAL. = CONSUMO NAL. APARENTE

1960	22985	Ton.	400	Ton.	23385	Ton.
1961	23271	"	400	"	23671	"
1962	23402	"	400	"	23802	"
1963	21215	"	400	"	21615	"
1964	32394	"	400	"	32794	"
1965	19779	"	1026	"	20805	"
1966	19285	"	1063	"	20348	"
1967	20199	"	2150	"	22349	"
1968	22626	"	2420	"	25066	"
* 1969	26229	"	3400	"	29629	"
* 1970	28219	"	3500	"	31719	"
* 1971	31200	"	4300	"	35500	"
* 1972	33500	"	4600	"	38100	"

\* Estos valores pueden ser un poco elevados.

TABLA I

AÑO	IMPORTACIONES	PRODUCCION NAL.	EXPORTACIONES C. N. A.
* 1967	21458 Ton.	2793 Ton.	219.5 Ton. 24031 Ton.
* 1968	11255 "	16980 "	2342.1 " 25893 "
* 1969	8348 "	19899 "	3888.0 " 24359 "
* 1970	9608 "	19199 "	1232.0 " 27575 "
* 1971	10264 "	20991 "	2121.0 " 29134 "
* 1972	7316 "	27184 "	1313.0 " 33187 "

\* Se basa en datos de la demanda requerida por el país, no en la oferta.

TABLA J

IMPORTACIONES A DISTRIBUIDORES			IMPORTACIONES DE LLANTERAS		
AÑO	CANTIDAD		AÑO	CANTIDAD	
1967	2276	Ton.	1967	14193	Ton.
1968	2926	"	1968	14848	"
1969	2458	"	1969	17281	"
1970	2517	"	1970	18053	"
1971	3125	"	1971	20021	"

## IMPORTADORES DIRECTOS

AÑO	CANTIDAD	
1967	2565	Ton.
1968	1997	"
1969	2706	"
1970	2790	"
1971	3127	"

Datos proporcionados por Negromex, S.A.



## ASPECTOS ECONOMICOS DE LOS PROCESOS EXISTENTES

Los aspectos económicos que involucran al isopreno, monómero del hule sintético, en los diferentes procesos comerciales existentes en el mundo, dependen esencialmente de la disponibilidad de materias primas en la localidad.

En las siguientes evaluaciones no se indicará el valor final por tonelada de producto a valor presente ni el valor que tendrían en nuestro país debido a que solamente se presentará la base económica de comparación entre los procesos a nivel internacional. Esta base no se afecta en el escalamiento si consideramos los factores anteriores.

La base de los costos de los servicios auxiliares es la siguiente :

Vapor	1.6 Dls./Ton.
Electricidad	10 Dls. / MWH (millón Watt/hr)
Agua	6 Dls. / 1000 m <sup>3</sup>
Combustible (metano o equivalente)	1 ¢ / Nm <sup>3</sup> o 25 ¢ / millón de Btu.

Los cargos representan el retorno a la inversión (ROI) y se fijan normalmente de la siguiente manera:

I = Inversión de Capital

- 1.- 12.5% de (I) para depreciación
- 2.- 2% de (I) para los costos de planta en general
- 3.- 3.5% de (I) para intereses de financiamiento
- 4.- 4% de (I) para mantenimiento
- 5.- 1% de (I) para impuestos y seguros

Esto totaliza un 23% de (I) por tonelada de producto, pero se considerará un 25% de (I) que incluye la omisión en los costos variables de los cargos por licenciamiento (3).

Algunos conceptos se han simplificado por no contar con datos precisos generales del valor de coproductos y subproductos tal y como sucede para los procesos de la Goodyear y del IFP. Resulta muy difícil asignar un valor real a estos compuestos.

Al final de cada proceso se indicara el año en que se hizo la evaluación.

#### PROCESO SNAM

Materias Primas	Precio Unitario por Ton.	Cantidad por Ton.	Costo en Dólares por Ton.
Acetona	110 Dls.	0.97 Ton	106.6
Acetileno	80 Dls.	0.43 Ton	34.4
Hidrógeno	1 ¢/Nm <sup>3</sup>	400 m <sup>3</sup>	4.0
Amoníaco	60 Dls.	0.005 Ton	0.3
Prod. Químicos			12.0
<b>Servicios</b>			
Vapor	1.6 Dls.	5 Ton	8.0
Electricidad	10 Dls/MWH	600 KWH	6.0
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	350 m <sup>3</sup>	2.1
Combustible	0.25 Dls/millón Btu (1 ¢/Nm <sup>3</sup> )	40 m <sup>3</sup>	0.4
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital			<u>87.5</u>
			261.4

Costo Total en Dls/Ton de Producto = 261.4

Base 1972 (3).

#### PROCESO GOODYEAR/SD

Materias Primas	Precio Unitario Por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Propileno	44 Dls.	1.52 Ton	66.9
Prod. Químicos			30.0
<b>Servicios</b>			
Vapor	1.6 Dls	27 Ton	43.7
Electricidad	10 Dls/MWH	300 KWH	3.0
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	1000 m <sup>3</sup>	6.0
Combustible	0.25 Dls/millón Btu	3 millones Btu	0.75
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital			<u>100.0</u>
			250.35

Costo total en Dls/Ton de Producto = 250.35

Base 1972 (3)

PROCESO DEL I F P

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Isobutileno	50 Dls	1.04 Ton	54.5
Metanol	88 Dls	0.99 Ton	87.5
Prod. Químicos			5.7
<b>Servicios</b>			
Vapor	1.6 Dls	10 Ton	16.0
Electricidad	10 Dls/MWH	320 KWH	3.2
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	140 m <sup>3</sup>	0.8
Combustible	0.25 Dls/millón Btu	28 Millones Btu	7.0
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital			<u>125.0</u>
			<u>299.3</u>

Costo Total en Dls/Ton de Producto = 299.3

Base 1972 (3)

PROCESO BAYER

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Isobutileno	50 Dls	1.2 Ton	60.0
Metanol	88 Dls	1.0 Ton	88.0
Prod. Químicos			5.7
<b>Servicios</b>			
Vapor	1.6 Dls	6.7 Ton	10.7
Electricidad	10 Dls/MWH	720 KWH	7.2
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	350 m <sup>3</sup>	2.1
Combustible	0.25 Dls/MM Btu	28 millones Btu	7.0
<b>Recargos</b>			

25% de la Inversión de Capital 125.0  
305.7

Costo Total en Dls/Ton de Producto = 305.7

Base 1972 (3)

PROCESO RUSO

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Isobutileno	50 Dls	1.19 Ton	59.50
Metanol	88 Dls	1.05 Ton	92.40
Prod. Químicos			13.00

Servicios

Vapor	1.6 Dls	20.1 Ton	32.16
Electricidad	10 Dls/MWH	130 KWH	1.30
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	862 m <sup>3</sup>	4.98
Combustible	0.25 Dls/MM Btu	9 millones Btu	2.25
Refrigeración	0.17 Dls/Ton	150 Ton	2.54

Recargos

25% de la Inversión de Capital 50.00  
258.13

Costo Total en Dls/Ton de Producto = 258.13

Base 1971 (30)

PROCESO MARATHON

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Isobutileno	50 Dls	0.95 Ton	47.50
Metanol	88 Dls	0.70 Ton	61.60
Prod. Químicos			22.00

Servicios

Vapor	1.6 Dls	4.6 Ton	7.36
Electricidad	10 Dls/MWH	704 KWH	7.04
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	356 m <sup>3</sup>	2.13

Combustible	0.25 Dls/MM Btu	-0-	-0-
Recargos			
25% de la Inversión de Capital			<u>110.00</u>
			257.6
Costo Total en Dls/Ton de Producto = 257.6			
Base 1972 (24)			

### PROCESO HOUDRY

La pureza alcanzada por el isopreno mediante este proceso es de 47.5% razón por la que requiere una unidad de purificación cuyo costo no se incluye ahora.

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Isopentano Prod. Químicos	50 Dls	2.09 Ton	104.5 10.7
Servicios			
Vapor	1.6 Dls	4.35 Ton	6.96
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	520 m <sup>3</sup>	3.12
Electricidad	10 Dls/MWH	1740 KWH	17.40
Combustible	0.25 Dls/MM Btu	16 MM Btu	4.00
Recargos			
25% de la Inversión de Capital			<u>46.20</u>
			192.88
Costo Total en Dls/Ton de Producto = 192.88			
Base 1972 (3)			

### PROCESO DOW

La pureza alcanzada por el isopreno aplicando solamente la deshidrogenación del isoamileno es de 87.5%. No se consideran los costos de las unidades de purificación del isopreno y extracción del isoamileno.

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Isoamileno	50 Dls	1.5 Ton	75.0
Prod. Químicos			6.4
<b>Servicios</b>			
Vapor	1.6 Dls/Ton	13.6 Ton	22.0
Electricidad	10 Dls/MWH	8.3 KWH	0.08
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	730 m <sup>3</sup>	7.3
Combustible	0.25 Dls/MM Btu	30 MM Btu	7.5
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital			<u>23.75</u>
			<u>141.33</u>

Costo Total en Dls/Ton de Producto = 141.33

Base 1972 (3)

Costos del Proceso ARCO de Extracción de Isoamilenos con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La cantidad de isoamilenos extraída del flujo de la desintegración catalítica de las gasolinas es tal que los valores de los servicios corresponden a la producción de una tonelada de isopreno.

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 Dls	0.027 Ton	0.81
<b>Servicios</b>			
Vapor	1.6 Dls	6.0 Ton	9.6

Electricidad	10 Dls/MWH	250 KWH	2.5
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	210 m <sup>3</sup>	1.26

## Recargos

25% de la Inversión de Capital			<u>20.83</u>
			35.00

Costo Total en Dls/ton de Isopreno = 35.00

Base 1972 (3)

Costos del Proceso ARCO de purificación de Isopreno por Destilación Extractiva con Acetonitrilo:

Para la evaluación de este proceso de purificación por extracción del isopreno, consideraremos que la pérdida diaria de solvente corresponde al 10% del utilizado en la extracción del isopreno, además el costo total del solvente inicial se cargará como parte de la inversión inicial. Este 10% corresponde a un valor repartido por Tonelada de isopreno producida. La base es 60,000 Ton/año.

## Caso I

La fuente del isopreno la constituye el flujo de deshidrogenación del Proceso Houdry con un contenido del 12% de isopreno.

Cantidad utilizada de solvente/día = 2.73 Ton

Gasto anual de solvente = 98 Ton

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Acetonitrilo	1000 Dls	0.0016 Ton	1.64
<b>Servicios</b>			
Vapor	1.6 Dls	21 Ton	33.50



Electricidad	10 Dls/MWH	860 KWH	8.60
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	842 m <sup>3</sup>	5.05

## Recargos

25% de la Inversión de Capital			33.65
			<u>82.44</u>

Costo total en Dls/Ton de Producto Extraído = 82.44

Base 1972 (1,3)

## Caso 2

La fuente corresponde a una mezcla de los flujos de los procesos Houdry y Dow, 19,000 Ton son aportadas por la Dow y las 41,000 restante por la Houdry. La concentración del isopreno en los flujos de deshidrogenación de ambos procesos es de 23%.

Cantidad Utilizada de Solvente/Día = 2.14 Ton

Gasto Anual de Solvente = 77 Ton

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Acetonitrilo	1000 Dls	0.00128 Ton	1.28

## Servicios

Vapor	1.6 Dls	17 Ton	27.30
Electricidad	10 Dls/MWH	690 KWH	6.90
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	610 m <sup>3</sup>	3.65

## Recargos

25% de la Inversión de Capital			33.30
			<u>72.43</u>

Costo total en Dls/Ton de Producto Extraído = 72.43

Base 1972 (1,3)

## Caso 3



La fuente es también una mezcla de 38,000 Ton de isopreno del Proceso Dow por 22,000 del Proceso Houdry. La concentración del isopreno en la mezcla de ambos flujos de deshidrogenación es de 28%.

Cantidad Utilizada de Solvente/Día = 1.59 Ton

Gasto Anual de Solvente = 57.2 Ton

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Acetonitrilo	1000 Dls	0.000954 Ton	0.954
Servicios			
Vapor	1.6 Dls	13.1 Ton	21.00
Electricidad	10 Dls/MWH	525 KWH	5.25
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	461 m <sup>3</sup>	2.77
Recargos			
25% de la Inversión de Capital			<u>30.47</u>
			60.444

Costo Total en Dls/Ton de Producto Extraído = 60.44

Base 1972 (1,3)

#### Caso 4

La fuente consiste en el flujo de deshidrogenación del Proceso Dow cuya concentración de isopreno corresponde al 30%.

Cantidad Utilizada de Solvente/Día = 0.910 Ton

Gasto Anual de Solvente = 32.8 Ton

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Acetonitrilo	1000 Dls	0.000546 Ton	0.546
<b>Servicios</b>			
Vapor	1.6 Dls	9.8 Ton	15.700
Electricidad	10 Dls/MWH	340 KWH	3.400
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	329 m <sup>3</sup>	1.980
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital			<u>27.700</u>
			49.326

Costo Total en Dls/Ton de Producto Extraído = 49.35

Base 1972 (1,3)

#### PROCESO COMBINADO DOW-ARCO

Se incluyen ya los costos de las unidades de purificación de isopreno y de extracción de isoamilenos.

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Isoamileno Prod. Químicos	50 Dls	1.5 Ton	75 6
<b>Servicios</b>			
Vapor	1.6 Dls	24.5 Ton	39.2
Electricidad	10 Dls/MWH	598 KWH	6.0
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	976 m <sup>3</sup>	5.8
Combustible	0.25 Dls/MM Btu	30 MM Btu	7.5
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital			<u>70.0</u>
			213.5

Costo Total en Dls/Ton de Producto = 213.5

Base 1972 (3)

### PROCESO COMBINADO HOUDRY-ARCO

Se incluye ya los costos de la unidad de purificación de isopreno.

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Isopentano Prod. Químicos	50 Dls	2.2 Ton	110.00 3.00
<b>Servicios</b>			
Vapor	1.6 Dls	14.8 Ton	23.7
Electricidad	10 Dls/KWH	2600 KWH	26.0
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	612 m <sup>3</sup>	3.7
Combustible	0.25 Dls/MM Btu	16 MM Btu	4.0
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital			80.0
			<u>250.4</u>

Costo Total en Dls/Ton de Producto = 250.4

Base 1972 (3)

### PROCESO DE EXTRACCION NIPPON ZEON

La evaluación precisa de este proceso esta en función del porcentaje de materia prima recuperada así como del precio del agente extractor. Dependiendo de la concentración de isopreno en las fracciones catalíticas, así será la cantidad de solvente requerida para lograr una buena extracción. Se estima que el porcentaje medio corresponde a un 15% de isopreno en las fracciones de desintegración. Se estima además la pérdida de un 10% al día del solvente de DMF que pasará como gastos de producción. La cantidad inicial de solvente requerida por el proceso se incluye en la inversión de capital. Los datos siguientes se ajustan a la producción de 45,000 Ton anuales de producto. Por comparación con los datos de extracción con acetonitrilo, se deduce la cantidad de 2 tonela

das de uso diario para el funcionamiento del proceso.

Siendo el costo de 50 dólares aproximado de las fracciones de desintegración C<sub>5</sub>, se estima que el costo bruto del isopreno para una concentración del 15% sea de 7.50 dólares y que las fracciones restantes conservan su valor para otros usos. La eficiencia de la extracción es del 95% .

Cantidad Utilizada de Solvente/Día = 2.0 Ton de DMF

Gasto Anual de Solvente = 72 Toneladas de DMF

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Dólares por Ton
Fracciones Desintegradas C <sub>5</sub> con un contenido del 10 al 20% de isopreno	50 Dls(0.15)= 7.50 Dls	7 Ton	52.50
Dimetil Formanida (DMF)	1000 Dls	0.00156 Ton	1.56
<b>Servicios</b>			
Vapor	1.6 Dls	10 Ton	16.00
Electricidad	10 Dls/MWH	487.5 m <sup>3</sup>	3.00
Agua Enf.	6 Dls/1000 m <sup>3</sup>	150 KWH	<u>1.50</u>
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital			<u>35.60</u> <u>110.16</u>

Costo Total en Dls/Ton de Isopreno Extraído = 110.16  
Base 1972 (1,3,31)

La compañía licenciadora Power Gas estima que el proceso de extracción ARCO puede producir isopreno de las fracciones C<sub>5</sub> de la nafta al precio de 170 dólares/toneladas (9).

El proceso BASF utiliza a la n-metil pirrolidona, NMP, como solvente de extracción en sus instalaciones en Alemania. Aunque no se tienen datos económicos y técnicos referentes a su costo y producción, podemos considerarlo similar al proceso de extracción japonés por adaptación de la tecnología del butadieno. Combina la extracción líquido-líquido con la destilación extractiva (14,31).

En situación semejante se encuentra el proceso Shell-Goodrich Gulf que no tiene publicados sus costos de operación, pero podemos considerarlo similar al proceso de deshidrogenación de la Dow, aunque existen ciertas diferencias en las técnicas de purificación. En 1965 la Shell vendía isopreno a 462 dólares la tonelada y la Enjay, pequeña compañía en los Estados Unidos, con dos plantas de 5000 Ton/anuales, lo hacía a 517 dólares la tonelada (16).

A continuación se dan los costos de la inversión de capital para algunas plantas con capacidad de producir 60,000 toneladas anuales de isopreno:

	PROCESO	COSTO EN MILLONES DE DOLARES
1.-	S N A M	21 (Base 1972) (3)
2.-	S.D./Goodyear	24 (Base 1972) (3)
3.-	I. F. P.	30 (Base 1972) (3)
4.-	B A Y E R	30 (Base 1972) (3)
5.-	MARATHON	26.4 (Base 1972) (3,24)
6.-	D O W	4.5
	a.- Extracción	5.7
	b.- Purificación	6.52
		<u>16.72</u>
		16.72 (Base 1972) (3)

7.-	H O U D R Y	11.1	
	a. Purificación	$\frac{8.07}{19.17}$	19.17 (Base 1972) (3)
8.-	U R R S (P.G)		11.75 (Base 1971) (30)

Los costos que se tienen del proceso ruso solo se aplican a su país. El proceso de la Nippon Zeon Co. da costos por 6.4 millones de dólares para una planta de 45,000 - Toneladas anuales de isopreno en base al año de 1972 (3).

En relación a todas las evaluaciones y considerando el precio internacional del hule natural, se estima que el precio competitivo del isopreno es de 220 dólares por tonelada para el año de 1972.

## CAPITULO VI

## ANALISIS DE LOS PROCESOS

El presente capítulo enfoca el análisis de los procesos considerando los siguientes puntos:

- 1.- Ventajas del Proceso
- 2.- Desventajas del Proceso
- 3.- Flexibilidad del Proceso
- 4.- Instalaciones Comerciales Existentes
- 5.- Disponibilidad de Materias Primas en México (Industrial)
- 6.- Instalaciones Necesarias para Producir las Materias Primas en México.

La presentación de los incisos 5 y 6 se hará a manera de índice general; los restantes se especificarán para cada proceso.

- 7.- Costo del Proceso en México (3,43)

Para efectuar la evaluación en nuestro país se considerarán las siguientes premisas:

- a.- El precio nacional si se produce en cantidades considerables (\*)
- b.- El precio de importación si no se produce en México (\*\*)
- c.- El precio nacional aproximado si se produjera a costos menores que los de importación (\*\*\*)
- d.- El precio industrial del dólar equivalente a \$15.00 (1972) para costo de planta, el cual representa un factor de conversión del 20% sumado a los costos que se tendrían en el país donde se construyen los equipos de proceso, la consideración de este factor u otros de valor similar es muy importante para obtener evaluaciones precisas.(factor recomendado).
- e.- Los costos de los servicios corresponden a los de la zona centro de Petróleos Mexicanos y son los siguientes:

Vapor de 275 <sup>#</sup> /520°F (271°C) .....	19 pesos/Ton
Vapor de 600 <sup>#</sup> /750°F(397°C) .....	21 pesos/Ton
Agua de Enfriamiento .....	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>
Agua Tratada .....	0.60 Pesos/m <sup>3</sup>
Electricidad .....	0.18 Pesos/KWH
Combustible (Gas Natural) .....	0.12 Pesos/Nm <sup>3</sup>

Como podemos apreciar, algunos de estos parámetros han aumentado su valor en la actualidad, pero no afectan considerablemente los costos de producción finales.

### PROCESO SNAM

#### Ventajas del Proceso:

- 1.- Las reacciones Químicas del proceso dan un producto de excepcional pureza.
- 2.- Las condiciones de Operación son moderadas.
- 3.- Los subproductos pueden separarse fácilmente del producto final
- 4.- La planta puede tener cualquier punto de localización.
- 5.- Los costos de mantenimiento son bajos.
- 6.- El equipo de instrumentación de toda la planta es estandar.
- 7.- La inversión de capital es la más baja para un proceso de síntesis.
- 8.- Como no existen problemas de corrosión, la planta esta construida con acero al carbón (27).

#### Desventajas del Proceso:

El costo de la materia prima es elevado, de manera que la disponibilidad económica del acetileno resulta difícil de producir. Algunas compañías están obtando por cortar la producción. Una planta de acetileno solo puede sostenerse, sí hace otros productos derivados del acetileno con la finalidad de reducir los costos de producción. Por esta razón, se esta tratando de modificar el proceso por una síntesis basada en el vinil cloral, en subs



titución del acetileno (15).

#### Flexibilidad del Proceso:

Es nula debido a que las materias primas requeridas son de elevada pureza. El diseño de la planta es específico para las condiciones de operación requeridas para este tipo de alimentación (27).

#### Instalaciones Comerciales:

En Ravenna, Italia, existe una planta para producir 30,000 ton. anuales de isopreno y la misma cantidad de poli-isopreno. Las instalaciones comenzaron a funcionar a fines de 1971 (27).

#### Costo del Proceso en México:

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Acetona	1400 pesos/ton **	0.97 Ton	1360.0
Acetileno	2100 pesos/ton **	0.43 Ton	905.0
Hidrógeno	0.125 pesos/Nm <sup>3</sup> *	400 m <sup>3</sup>	50.0
Amoníaco	900 pesos/ton *	0.005 Ton	4.5
Prod. Químicos			180.0

#### Servicios

Vapor	19 pesos/ton	5 Ton	95.0
Electricidad	0.18 pesos/KWH	600 KWH	108.0
Agua Enf.	0.05 pesos/m <sup>3</sup>	350 m <sup>3</sup>	17.50
Combustible	0.12 pesos/Nm <sup>3</sup>	40 m <sup>3</sup>	4.80

#### Recargos

25% de la Inversión de Capital en México	1320.0
	<u>4064.80</u>

Costo Total en Pesos por Ton. de Isopreno = 4064 Base 1972 (3)  
338 Dólares

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de :

4471 Pesos/Ton  
358 Dólares/Ton

#### PROCESO GOODYEAR/ S. D.

##### Ventajas del Proceso:

- 1.- La disponibilidad de materia prima (propileno) a un precio razonable con las condiciones del proceso, puede constituir una ventaja.
- 2.- Subproductos tales como el piperileno, al convertirse en ciclopentadieno, se utiliza en la fabricación del ciclopenteno que sirve para elaborar pentenómeros (familia de elastómeros) para la industria del hule. El ciclopentadieno se usa en resinas e insecticidas, aunque su demanda no es muy grande por el momento (6).
- 3.- El proceso requiere de 2.2 ton. de propileno por ton de isopreno y los subproductos contienen un 52% de propileno que se recirculan (ventaja relativa).

##### Desventajas del Proceso:

- 1.- Gran formación de subproductos (metano, etano, etileno, propileno, piperileno, acetilenos, etc.)
- 2.- Bajos rendimientos en el paso de la pirólisis.
- 3.- Difícil control y manufactura del tri-n-propil aluminio.
- 4.- El precio del propileno ha aumentado a más del doble desde que se inició el proceso.

##### Flexibilidad del Proceso:

Nula, el propileno debe tener una alta pureza, pues de lo contrario aumentaría la

cantidad de subproductos. La S.D. y el Central Institute for Industrial Research de Oslo, están investigando este proceso a partir de etileno. El proceso relaciona la producción selectiva de 3 metil 2 pentano, ya sea por la trimerización del etileno o por la codimerización del etileno con el n-buteno (15).

#### Instalaciones Comerciales:

Existe una planta en Beaumont, Texas que ha sufrido ya tres expansiones. En 1972 produjo 50,000 Ton de isopreno (20).

#### Costo del Proceso en México:

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Propileno	660 Pesos *	1.52 Ton	1003.20
Prod. Químicos			450.00

#### Servicios

Vapor	19 Pesos/Ton	27 Ton	513.00
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	300 KWH	54.0
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	1000 m <sup>3</sup>	50.0
Combustible	0.12 Pesos/Nm <sup>3</sup>	75 m <sup>3</sup>	9.0

#### Recargos

25% de la Inversión de Capital en México	<u>1500.00</u>
	3579.20

Costo Total en Pesos/Ton de Isopreno = 3579  
286 Dólares Base 1972 (3)

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de :

3937 Pesos/Ton  
315 Dólares/Ton

## PROCESO I F P

**Ventajas del Proceso:**

- 1.- Los subproductos del Residol I tienen aplicación en la elaboración de resinas, plastificantes, solventes y aditivos.
- 2.- El costo de las materias primas no es elevado cuando se dispone de ellas en el país.
- 3.- Sí se obtiene un buen crédito por los subproductos, descenderá satisfactoriamente el costo de producción, pues constituyen el 33% del producto de la planta.
- 4.- Las conversiones y selectividades son elevadas.
- 5.- El producto final es de elevada pureza.
- 6.- El proceso es técnicamente factible para la elaboración combinada de isopreno y butadieno.
- 7.- Las condiciones de operación son regularmente moderadas.

**Desventajas del Proceso:**

- 1.- Formación de gran cantidad de subproductos.
- 2.- El proceso debe estar integrado a una planta de producción de butadieno.
- 3.- Deben evitarse los gastos de transportación.
- 4.- Problemas en la disponibilidad de materias primas elevan grandemente sus costos (como sucede en el caso de nuestro país).
- 5.- Como existen problemas de corrosión, se requiere de un reactor de acero inoxidable.
- 6.- Sus instalaciones son las más costosas de los procesos que utilizan este tipo de alimentación.

#### Flexibilidad del Proceso:

El diseño del reactor de la planta permite una variación en la concentración del isobutileno en las fracciones C<sub>4</sub>. El contenido no deberá ser menor del 15% en peso. Siempre será el isobutileno el primero en reaccionar con el formaldehído.

#### Instalaciones Comerciales:

Hay una planta que produce una tonelada diaria en Lacq, Francia (36). El Instituto Petroquímico de Venezuela y la Ashland Chemical Co. de EUA, tienen negociaciones con el IFP para la instalación de una planta de isopreno de 95,000 ton anuales en el - complejo petroquímico de El Tablazo en el Lago Maracaibo. La principal causa de la - selección del proceso es la gran disponibilidad de Venezuela de las fracciones C<sub>4</sub>. No existe publicación reciente que confirme aún la decisión final (14).

#### Costo del Proceso en México:

Materias Primas	Precio Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Isobutileno	2530 Pesos ** (800 pesos) ***	1.04 Ton	2631.00 (832) ***
Metanol Prod. Químicos	1800 Pesos *	0.99 Ton	1782.00 85.50

#### Servicios

Vapor	19 Pesos	10 Ton	190.00
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	320 KWH	57.60
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	140 m <sup>3</sup>	7.00
Combustible	0.12 Pesos/Nm <sup>3</sup>	700 m <sup>3</sup>	84.00

#### Recargos

25% de la Inversión de Capital en México	<u>1880.00</u>	**
	6637.1	***
	( 4838.1 )	***

Costo Total en Pesos/Ton de Isopreno = 6637.1 (4838.1)  
 531.0 Dólares ( 387 ) Dólares

Base 1972 (3)

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de :

7300 Pesos/ton (5322)  
 584 Dólares/ton ( 425) Dólares

Se estima que el precio máximo que tendría el isobutileno puro si se produjera en México sería de 1000 Pesos por tonelada y no extraído de 800 Pesos/tonelada (estos precios son fluctuantes). Esto representaría una notable disminución en el costo de manufactura del isopreno.

#### PROCESO BAYER

##### Ventajas del Proceso:

- 1.- Los subproductos pueden tener valor comercial
- 2.- Se tienen altas selectividades y rendimientos
- 3.- Utiliza resinas de intercambio iónico que disminuyen los problemas de corrosión
- 4.- Requiere menor cantidad en la sección de desintegración del DMD el cual puede utilizarse sin previa purificación
- 5.- Se aprovecha el calor desprendido durante la regeneración por combustión del catalizador para servicios.
- 6.- El bajo costo de la materia prima resulta ventajoso

##### Desventajas del Proceso:

- 1.- Gran formación de subproductos
- 2.- Los problemas de corrosión hacen necesario el uso de un reactor de acero inoxidable.
- 3.- Requiere una mayor cantidad de servicios que el proceso IFP
- 4.- Sus instalaciones son costosas al igual que las del proceso francés

5.- El precio elevado del isobutileno anula la economía competitiva del proceso

#### Flexibilidad del Proceso:

Nula; el diseño de la planta esta hecho para una alimentación de isobutileno puro.

#### Instalaciones Comerciales:

Ninguna. El proceso se ofrece en licenciamiento por las compañías Fluor y Lurgi.

#### Costo del Proceso en México:

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Isobutileno	2530 Pesos ** (800) Pesos ***	1.2 Ton	3036.00 ( 960) ***
Metanol Prod. Químicas	1800 Pesos *	1.0 Ton	1800.00 85.50

#### Servicios

Vapor	19 Pesos	6.7 Ton	127.30
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	720 KWH	129.60
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	350 m <sup>3</sup>	17.50
Combustible	0.12 Pesos/Nm <sup>3</sup>	700 m <sup>3</sup>	84.00

#### Recargos

25% de la Inversión de Capital en México	1875.00
	<u>7154.90</u> **
	( 5078.90) ***

Costo Total en Pesos/ton de Isopreno = 7155	(5078.9)
Base 1972 (3)	572.4 Dólares ( 406.3) Dólares

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de:

7870 Pesos/ton	(5586.8)
629.6 Dólares/ton	( 447) Dólares

Mismas consideraciones económicas en cuanto a materias primas que para el proceso IFP.

## PROCESO DE LA URRS

### Ventajas del Proceso:

- 1.- El producto final es de alta pureza
- 2.- Sus costos de instalación son menores que los de los procesos francés y alemán
- 3.- Se tienen altos rendimientos y selectividad
- 4.- Los subproductos pueden tener valor comercial y están en menor cantidad que en el proceso del IFP

### Desventajas del Proceso:

- 1.- Hay formación de subproductos
- 2.- Problemas en los costos de las materias primas , aumentan grandemente los costos de producción
- 3.- El costo de los servicios es elevado
- 4.- Existen problemas de corrosión. Equipo de acero inoxidable
- 5.- La vida del catalizador es corta a causa de la severa desactivación por el uso de reactores de lecho fijo catalítico.

### Flexibilidad del Proceso:

Nula; el diseño se estableció para una alimentación de isobutileno puro.

### Instalaciones Comerciales:

Existen dos plantas de 50,000 ton. anuales cada una en Togliatti y Volgogrado (30).

### Costo del Proceso en México:



Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por ton	Costo en Pesos por Ton
Isobutileno	2530 Pesos ** (800) Pesos ***	1.19 Ton	3000.70 (952) ***
Metanol Prod. Químicos	1800 Pesos *	1.05 Ton	1890.00 195.00
<b>Servicios</b>			
Vapor	19 Pesos	20.1 Ton	382.00
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	130 KWH	23.40
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	862 m <sup>3</sup>	43.10
Combustible	0.12 Pesos/Nm <sup>3</sup>	225 m <sup>3</sup>	27.00
Refrigeración	2.55 Pesos/MMBtu a 0°C	150 MM Btu	382.50
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital en México (con respecto a los costos de planta en Rusia)			<u>750.00</u> <del>6893.70</del> ** (4845) ***
Costo Total en Pesos/Ton de Isopreno = 6893.70			(4845)
550.0 Dls.			(387.6) Dls.

Base 1971 (30)

Considerando un índice en inflación 1973/71= 15% el costo es de:

7927.8 Pesos/ton	(5571.8)
632.5 Dólares/ton	(445.7) Dólares

Mismas consideraciones económicas en cuanto a materias primas que para el proceso IFP.

#### PROCESO MARATHON

Ventajas del Proceso:

- 1.- Costo de inversión menor que los de los procesos IFP y Bayer
- 2.- Altos rendimientos y selectividad hacia el isopreno
- 3.- Poca formación de subproductos.

- 4.- No origina formaldehído durante el proceso
- 5.- La eficiencia de la pirólisis es muy elevada
- 6.- Si la alimentación es de isobutileno puro no hay casi formación de -  
subproductos por lo que el producto es de muy alta pureza.

#### Desventajas del Proceso:

- 1.- Costo de las materias primas (isobutileno y HCl gaseoso anhidro)
- 2.- Costo del solvente empleado en la pirólisis

#### Flexibilidad del Proceso:

Se pueden emplear tanto fracciones  $C_4$  como isobutileno puro. El proceso se desarrolló preferentemente para una alimentación pura.

#### Instalaciones Comerciales:

No hay. Lo ofrece en licenciamiento la Vulcan Cincinnati.

#### Costo del Proceso en México:

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por ton	Costo en Pesos por Ton
Isobutileno	2530 Pesos ** (800) Pesos ***	0.95 Ton	2403.50 (760) ***
Metanol Prod. Químicos	1800 Pesos *	0.70 Ton	1260.00 330.00

#### Servicios

Vapor	19 Pesos	4.6 Ton	87.40
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	704 KWH	126.70
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	330 m <sup>3</sup>	16.50

#### Recargos

25% de la Inversión de Capital en México	1650.00
	<u>5874.10</u> **
	(5374.10) ***

Costo Total en Pesos/ton de Isopreno = 5874.10 (5374.10)  
   470 Dólares ( 430 ) Dólares

Base 1972 (24)

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de:

6462 Pesos/ton (5911.5)  
   517 Dólares/ton ( 473 ) Dis.

Mismas consideraciones económicas en cuanto a materias primas que para el proceso IFP.

#### PROCESO DE DESHIDROGENACION HOUDRY

##### Ventajas del Proceso:

- 1.- La planta esta construida con acero al carbón
- 2.- El diseño permite que el isopreno obtenido al final de la etapa de purificación sea de grado de polimerización.
- 3.- Los subproductos  $C_4$  y olefinas ligeras son valiosos subproductos

##### Desventajas del Proceso:

- 1.- Las selectividades y rendimientos son regulares
- 2.- El equipo es costoso comparado con el de otros procesos de deshidrogenación.
- 3.- Los gastos se incrementan por la transformación del n-pentano a pipe rileno.
- 4.- Casi toda la energía eléctrica se utiliza en los compresores y no se pueden utilizar turbinas, pues los costos de inversión subirían igualmente que el consumo de combustible, por lo que no tendría caso hacer lo.
- 5.- La concentración del isopreno producido es muy baja (12%), por lo que se aumenta el costo de extracción y purificación.
- 6.- El isopentano solo esta disponible de los flujos  $C_5$  de refinería y estos tienen un alto avaluo como gasolinas de alto octano.

7.- Solamente la mitad del isopentano se convierte a isopreno y el remanente solo tiene valor como combustible. Esto plantea un alto costo en la manufactura del isopreno (II)

#### Flexibilidad del Proceso:

Es muy amplia. La planta tiene la posibilidad de modificar sus operaciones sin perder selectividad o productividad. Puede utilizar una alimentación de isopentano-isopreno para elaborar isopreno. Esta planta puede también usarse para producir butadieno o combinadamente isopreno y butadieno y otras olefinas y mono-olefinas. La selectividad hacia el isopreno se aumenta con la producción combinada de isopreno-butadieno.

Instalaciones Comerciales: No existen

#### Costo del Proceso en México:

Para la primera evaluación, no se considerará el costo de la planta de purificación por extracción. La pureza del isopreno ofrecida solo por el proceso de deshidrogenación es de 47.5%.

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Isopentano	750 Pesos ***	2.09 Ton	1560.50
Prod. Químicos			160.50
<b>Servicios</b>			
Vapor	19 Pesos	4.35 Ton	82.60
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	1740 KWH	313.20
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	520 m <sup>3</sup>	26.00
Combustible	0.12 Pesos/Nm <sup>3</sup>	400 m <sup>3</sup>	48.00
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital en México			693.00
			2835.80

Costo Total en Pesos/Ton de Isopreno = 2836  
227 Dólares  
Base 1972 (3)

Considerando un índice en inflación  $1973/72 = 10\%$  el costo es de:  
3119 Pesos/ton  
259 Dólares/ton

### PROCESO DE DESHIDROGENACION DOW-SHELL

#### Ventajas del Proceso:

- 1.- La unidad esta construida con acero al carbón
- 2.- El costo de la unidad de deshidrogenación es menor que la del proceso Houdry
- 3.- Las temperaturas de operación no son muy elevadas
- 4.- Las materias Primas no son caras
- 5.- Los metil butenos (isoamilenos) como carga de alimentación no ofrecen un producto plagado en compuestos indeseables
- 6.- La selectividad hacia el isopreno es elevada
- 7.- El producto final es de elevada pureza

#### Desventajas del Proceso:

- 1.- El consumo de combustible es grande debido a la necesidad de diluir el vapor
- 2.- Hay formación de subproductos

#### Flexibilidad del Proceso:

La unidad puede extraer isoamilenos desde un 10% de concentración.

#### Instalaciones Comerciales:

Por conducto de la Dow ninguna. Por conducto de la Shell existen: Una planta en Holanda (Shell Nederland Chemie, Pernis), otra en Estados Unidos, en Port Neches Texas

(B.F. Goodrich Chemical Co.). Están en construcción otras plantas también en Holanda y en los Estados Unidos (47).

#### Costo del Proceso en México:

La primera evaluación no involucra a las unidades de extracción con ácido sulfúrico ni de purificación por extracción con acetonitrilo. La pureza del isopreno por el solo proceso de deshidrogenación alcanza la pureza de 87.5%.

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Isoamileno	750 Pesos ***	1.5 Ton	1125.00
Prod. Químicos			96.00

#### Servicios

Vapor	19 Pesos	13.6 Ton	258.40
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	8.3 KWH	1.50
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	730 m <sup>3</sup>	36.50
Cambustible	0.12 Pesos/Nm <sup>3</sup>	750 m <sup>3</sup>	90.00

#### Recargos

25% de la Inversión de Capital en México	356.25
	<u>1963.65</u>

Costo Total en Pesos/ton de Isopreno = 1963  
157.5 Dólares

Base 1972 (3)

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de :

2159.5 Pesos/ton  
173.25 Dólares/ton

Proceso ARCO- Stratford de Extracción de Isoamilenos con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .

#### Ventajas del Proceso:

1.- Se extrae un elevado contenido de isoamilenos (85%).

- 2.- Los costos de instalación no son altos
- 3.- El porcentaje de isoamilenos perdido por la polimerización puede recuperarse pasando al polímero sobre un catalizador para fraccionamiento del tipo sílica-  
alúmina. Cerca del 31% del polímero se convierte en isobutileno factible para otras aplicaciones .

#### Desventajas del Proceso:

- 1.- La formación de polímeros ocasiona una pérdida considerable de isoamilenos en la alimentación
- 2.- La extracción no es completa
- 3.- Existen problemas de corrosión

#### Flexibilidad del Proceso:

Puede extraer isoamilenos desde un 10% de concentración como mínimo en las fracciones  $C_5$ .

#### Instalaciones Comerciales:

Se utiliza en la integración de los procesos de deshidrogenación Shell y Dow.

#### Costo del Proceso en México:

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Acido Sulfúrico	240 Pesos *	0.027 Ton	6.48

#### Servicios

Vapor	19 Pesos	6 Ton	114.00
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	250 KWH	45.00
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	210 m <sup>3</sup>	10.50

#### Recargos

25% de la Inversión de Capital en México

$\frac{312.45}{488.43}$

Costo Total en Pesos/ton de Isopreno = 488.43  
39.02 Dólares

Base 1972 (3)

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de:

537.27 Pesos/ton  
43.0 Dólares/ton

Proceso ARCO de Purificación por Extracción con Acetonitrilo.

Ventajas del Proceso:

- 1.- La cantidad extraída es elevada, dependiendo de la concentración del isopreno
- 2.- Las condiciones de operación son moderadas
- 3.- El costo de la inversión no es muy elevado
- 4.- Algunos subproductos son valiosos, y fácilmente separables

Desventajas del Proceso:

- 1.- Se requiere antes separar al ciclopentadieno y a las fracciones  $C_6$  de la alimentación para evitar incrustaciones en los equipos de calentamiento.
- 2.- Formación de polímeros
- 3.- Costo del Solvente

Flexibilidad del Proceso:

Puede extraer hidrocarburos y fracciones de Hidrocarburos de diferentes concentraciones.

Instalaciones Comerciales:

Constituyen la unidad integrada de purificación de los procesos de deshidrogenación. Se utilizan también en las refinerías para extraer las fracciones de hidrocarburos como -



olefinas, diolefinas y acetilenos, además de separar a las diolefinas de sí mismas.

Costo del Proceso en México:

Caso I

La fuente del isopreno es el flujo del proceso de deshidrogenación Houdry. (Concentración del 12%).

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Acetonitrilo	16,000 Pesos **	0.0016 Ton	25.60

Servicios

Vapor	19 Pesos	21 Ton	399.60
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	860 KWH	156.80
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	842 m <sup>3</sup>	42.10

Recargos

25% de la Inversión de Capital en México	504.75
	<u>1128.25</u>

Costo Total en Pesos por tonelada de Isopreno = 1128.25  
90.3 Dólares

Base 1972 (3)

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de:

1241 Pesos/ton  
99.5 Dólares/ton

Cantidad utilizada de solvente/día = 2.73 Ton

Gasto anual de solvente = 98 Ton

Caso 2 :

La fuente del proceso la constituye una alimentación que contiene 23% de isopreno.

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Acetonitrilo	16,000 Pesos	0.00128 Ton	20.5
<b>Servicios</b>			
Vapor	19 Pesos	17 Ton	323.0
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	690 KWH	132.2
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	610 m <sup>3</sup>	30.5
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital en México			<u>499.5</u>
			1005.68

Costo Total en Pesos/ton de Isopreno = 1005  
81 Dólares

Base 1972 (3)

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de:  
1106 Pesos/ton  
89 Dólares/ton

Cantidad utilizada de solvente/día = 2.14 Ton

Gasto anual de solvente = 77 Ton

### Caso 3

La concentración de isopreno constituye el 28% de la alimentación.

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Acetonitrilo	16,000 Pesos	0.000954 Ton	15.26
<b>Servicios</b>			
Vapor	19 Pesos	13.1 Ton	248.90
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	525 KWH	94.50
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	461 m <sup>3</sup>	23.05
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital en México			<u>457.05</u>
			838.76

Costo Total en Pesos/ton de Isopreno = 838.7  
67.0 Dólares

Base 1972 (3)

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de:

922.6 Pesos/ton  
74.0 Dólares/ton

Cantidad utilizada de solvente/día = 1.59 Ton

Gasto anual de solvente = 57.2 Ton

#### Caso 4

La fuente esta constituida por una alimentación conteniendo un 30% de isopreno

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Acetonitrilo	16,000 Pesos	0.000546 Ton	8.73

#### Servicios

Vapor	19 Pesos	9.8 Ton	186.20
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	340 KWH	61.20
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	329 m <sup>3</sup>	16.45

#### Recargos

25% de la Inversión de Capital en México	415.50
	<u>688.08</u>

Costo Total en Pesos/Ton de Isopreno = 688  
55 Dólares

Base 1972 (3)

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de :

757 Pesos/ton  
60.5 Dólares/ton

Cantidad utilizada de solvente/día = 0.910 Ton

Gasto anual de solvente = 32.8 Ton

La cantidad que se presenta estipulada para el acetonitrilo, es aquella que no se recupera en la elaboración de cada tonelada de isopreno.

PROCESO COMBINADO HOUDRY-ARCO

Combinando a los Procesos de Deshidrogenación Houdry y al de extracción Arco, se tienen los siguientes resultados:

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Isopentano	750 Pesos ***	2.2 Ton	1650.00
Prod. Químicos			45.00
<b>Servicios</b>			
Vapor	19 Pesos	14.8 Ton	310.80
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	2600 KWH	468.00
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	612 m <sup>3</sup>	31.60
Combustible	0.12 Pesos/Nm <sup>3</sup>	400 m <sup>3</sup>	48.00

Recargos

25% de la Inversión de Capital en México	1200.00
	<u>3753.40</u>

Costo Total en Pesos/ton de Isopreno = 3753  
300 Dólares  
Base 1972 (3)

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de:  
4128 pesos/ton  
330 dólares/ton

PROCESO COMBINADO DOW-SHELL-ARCO

Combinando los procesos de deshidrogenación Dow, el de extracción de isoamilenos y el de purificación por extracción, se tienen los siguientes resultados:

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Isoamileno	750 Pesos ***	1.5 Ton	1125.00
Prod. Químicos			90.00

Servicios

Vapor	19 Pesos	24.5 Ton	515.00
-------	----------	----------	--------

Electricidad	0.18 Pesos/KWH	598 KWH	107.00
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	976 m <sup>3</sup>	49.00
Combustible	0.12 Pesos/Nm <sup>3</sup>	750 m <sup>3</sup>	90.00

#### Recargos

25% de la Inversión de Capital en México	<u>1050.00</u>
	3026.00

Costo Total en Pesos/ton de Isopreno = 3026  
 243 Dólares  
 Base 1972 (3)

Considerando un índice de inflación 1973/72 = 10% el costo es de:  
 3328.60 Pesos/ton  
 266.0 Dólares/ton

### PROCESO NIPPON ZEON DE EXTRACCION DE ISOPRENO CON D M F

#### Ventajas del Proceso:

- 1.- No se requiere de ningún pretratamiento para eliminar compuestos acetilénicos o ciclopentadieno con anhídrido maléico.
- 2.- Únicamente el agua se utiliza en las unidades de enfriamiento. No se requiere refrigeración.
- 3.- Las temperaturas de operación son bastante moderadas
- 4.- El producto de isopreno es de elevada pureza
- 5.- Se utiliza acero al carbón en todo el equipo
- 6.- La presión de trabajo es baja
- 7.- Existen nuevas instalaciones que darán aprovechamiento a los subproductos del proceso.

#### Desventajas del Proceso:

- 1.- Existe la formación de subproductos, polímeros y dímeros del propio isopreno.

- 2.- El control de la temperatura es hermético por lo que resulta crítico
- 3.- Pueden existir problemas de corrosión si no se controlan correctamente las condiciones de operación causados por el DMF.
- 4.- El DMF se descompone fácilmente por excesos de agua.

#### Flexibilidad del Proceso:

Puede extraer diferentes concentraciones de isopreno en las fracciones C<sub>5</sub> de hidrocarburos. La concentración no deberá ser menor del 10%.

#### Instalaciones Comerciales:

Existe una planta de 45,000 Ton. anuales que empezó a trabajar en 1972 en Mizushima, Japón. Este proceso está adquiriendo un gran auge en Japón y Europa donde diversas firmas están instalando ya varias plantas para extraer isopreno de las fracciones C<sub>5</sub> y de los efluentes de las plantas de etileno. Para una mayor información, consulte la referencia 14 de la bibliografía.

#### Costo del Proceso en México:

El gasto de DMF por tonelada representa la cantidad que no se recupera. Se considera en la evaluación que la concentración media del isopreno en estas fracciones es del 15%. Se consideró además que el resto de las fracciones C<sub>5</sub> conservan su valor para otros usos, por esta razón, se considera solamente el precio del isopreno en la alimentación - por tonelada.

Cantidad Utilizada de Solvente/día = 2 Ton

Gasto Anual de Solvente = 72 Ton

Materias Primas	Costo Unitario por Ton	Cantidad por Ton	Costo en Pesos por Ton
Fraciones C <sub>5</sub> conteniendo del 10 al 20% de isopreno	(\$750x0.15) 112.5 Pesos ***	7 Ton	787.50
Dimetil Formamida DMF	16,000 Pesos	0.00156 Ton	25.00
<b>Servicios</b>			
Vapor	19 Pesos	10 Ton	190.00
Electricidad	0.18 Pesos/KWH	150 KWH	27.00
Agua Enf.	0.05 Pesos/m <sup>3</sup>	487.5 m <sup>3</sup>	23.37
<b>Recargos</b>			
25% de la Inversión de Capital en México			534.00
			1585.3

Costo Total en Pesos/ton. de Isopreno = 1585  
127 Dólares  
Base 1972 (31,31)

Considerando un índice en inflación 1973/72 = 10% el costo es de:  
1745.5 Pesos/ton  
139.7 Dólares/ton

#### DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN MEXICO :

##### Acetileno:

Su producción solo se limita para usos combustibles de muy alta temperatura. Su producción en el país no es petroquímica (inorgánica). Algunos productores nacionales son: Acetileno Nacional S.A., Argón S.A., Liquid Carbonic de México S.A., etc.

Se importaron 40 toneladas en 1972 (42,43).

##### Acetona:

Producida por Celanese Mexicana a partir de alcohol isopropílico (este se manufactura por la hidratación del propileno) para su consumo particular. La capacidad instalada

corresponde a 10,000 ton anuales. En 1972 se importaron 425 ton (42,43).

#### Hidrógeno:

Las refineras de Salamanca y Madero generan 10 millones de pies cúbicos diarios de hidrógeno y una planta de 30,000 ton anuales de isopreno solo requiere de 1000 ton anuales.

#### Amoníaco:

Petróleos Mexicanos posee una capacidad de producción de 730,000 ton anuales y el proceso solo requiere de 150 ton anuales para 30,000 ton anuales de isopreno (42).

#### Propileno:

Existe una planta de 110,000 ton anuales de capacidad en Poza Rica, Veracruz (42).

#### Isobutileno:

No se produce en México. En 1972 se importaron 360.3 ton (43).

#### Metanol:

Producido por Petróleos Mexicanos, posee una capacidad de 21,500 ton anuales y hay suficiente cantidad de metano para aumentar la producción (44).

#### Formaldehido:

No se produce industrialmente. Se obtiene a partir del metanol en la planta que elaborará al isopreno. En 1972 se importaron 15.836 ton (43).

#### Cloruro de Hidrógeno:

Petróleos Mexicanos fabrica 16,000 ton anuales de HCl. La industria química del lismo produce 9,000 ton anuales. Para poder utilizarlo en el proceso se requiere que pa se por etapas de purificación y evaporación. En 1972 se importaron 43 ton (42,43).

#### Acido Sulfúrico:

Existe una producción suficiente, de manera que en 1972 se exportaron 4,571.817 ton (43).



Fosfato de Calcio:

Hay suficiente producción. En 1972 se exportaron 53 kg (43).

Acido Fosfórico:

Hay suficiente producción. En 1972 se exportaron 184,372 ton. Los principales fabricantes son: Productos Químicos Monterrey y Curtin de México, S. A. (42,43).

Solventes:

NMP, DMF y AN no se producen en México. En 1972 se importaron 826 Kg de AN y 2.672 Ton de NMP (43).

Hidróxido de Potasio:

La industria química del Itsmo S.A. tiene una capacidad de producción superior a las 4,000 ton anuales (42)

Tetracloruro de Titanio:

No se produce en México (43)

Hidróxido de Sodio:

Existe suficiente producción. En 1972 se exportaron 3,201.966 ton (43).

Cloruro de Litio:

No se produce en México. En 1972 se importaron 559 Kg (43).

Catalizadores:

Paladio, Cromo Alúmina, Tripropil aluminio, HBr, Zeolitas, Platino Activado, Resinas de Intercambio Iónico, se pueden conseguir por importación con los siguientes distribuidores: Equipar, S.A., Materias Primas S.A., Metalo Química Mexicana, Almex, S. A., Diamantex, entre otros más.

Preservadores:

Buticatecol Paraterciario: No se produce en el país, se importa por conducto, sí se

desea, de los distribuidores anteriores.

Isoamilenos:

No se extraen para proceso. Este contenido en las fracciones  $C_5$  de desintegración de los hidrocarburos en general.

Isopentanos:

No se extrae para proceso. Contenido en las fracciones  $C_5$  de las desintegraciones de los hidrocarburos parafínicos y nafténicos.

Isopreno:

No se extrae. Este contenido en las fracciones  $C_5$  de la desintegración de los hidrocarburos y en los efluentes de las plantas de etileno.

### INSTALACIONES NECESARIAS PARA PRODUCIR LAS MATERIAS PRIMAS EN MEXICO

Acetona: Puede obtenerse:

1.- Como subproducto de la ruta de los cumenos para producir fenol.

Esta fuente es la más barata, de manera que el exceso de un material como subproducto, dió origen al proceso en Italia. Sin embargo, resulta más factible y económico producirla en nuestro país por los métodos de oxidación directa, debido a que la instalación de una planta de cumenos persigue otra finalidad, además de que la disponibilidad de este tipo de aromáticos no es una cualidad natural del petróleo mexicano.

2.- Por la vía del isopropanol.

La preparación por la vía del isopropanol es la más cara a causa de que la materia prima en sí, cuesta más que el producto elaborado por otras rutas.

3.- Por la oxidación directa de la propileno cetona o del etileno en presencia de aire u oxígeno (27, 46).

El precio de la acetona producida en México por medio de la oxidación directa del etileno sería aproximadamente de 1.80 pesos por kg. para una capacidad mínima de 30,000 ton anuales (1973). La ruta del isopropanol lo ofrece al precio de \$3.90/kg para el mismo año.

En 1975 se iniciará la construcción de una planta de etileno de 182,000 ton anuales y posteriormente otra de 500,000 ton anuales, que se unirán a las 54,000 ton anuales ya existentes (27,43,44,47).

Acetileno: Las vías más económicas son:

- 1.- La reacción entre la Nafta y el Oxígeno con rendimientos del 23% y,
- 2.- La reacción del Gas Natural y el Oxígeno con rendimientos del 31%.

La primera ruta es la que se emplea en Italia. Su precio de fabricación en México para 1973 sería de 2.55 pesos/kg para una capacidad de 20,000 ton anuales para oxígeno de precio accesible (no mayor de 1.50 pesos/kg en cantidades industriales). Dependiendo de la fuente de obtención del oxígeno, el costo podría elevarse hasta 3 pesos/kg o más. El uso del aire como medio oxidante aumentaría los costos de las instalaciones y producción, además de que bajaría notablemente la pureza del acetileno, así como la cantidad producida, de tal manera que no se lograría equilibrar estos costos con el precio del oxígeno. Estos procesos son también una fuente excelente para obtener hidrógeno y dióxido de carbono en grandes cantidades. La segunda ruta resulta la más adecuada para el país por la disponibilidad que se tiene del gas natural (45).

Propileno: Las fuentes del Propileno son:

- 1.- Obtenido como subproducto de las refinерías en los procesos de desintegración.

Los flujos de desintegración contienen alrededor de un 9% de propileno y un 3% de propano. Esto representa una capacidad de producción de:

Actual: 1754.5 m<sup>3</sup>/día de propileno en los flujos de desintegración catalítica en México. (fase líquida)

En construcción: 1666.8 m<sup>3</sup>/día de propileno en los flujos de desintegración catalítica en México (48,44) (fase líquida)

La separación del propileno puede efectuarse por destilación simple o extractiva según la pureza que se desee obtener.

2.- Por la deshidrogenación del propano obtenido por la destilación del petróleo crudo.

La cantidad de propano obtenido de la destilación del petróleo crudo es variable.

El contenido del propano en el gas natural es del 7% y esta fracción gaseosa al deshidrogenarse constituye una fuente más para la producción de propileno. Se separa por licuefacción y absorción bajo presión. Se puede aplicar primero la deshidrogenación a toda la fracción gaseosa y hacer posteriormente la separación. No existe una planta de este tipo. Está en construcción una planta deshidrogenadora para la producción de butadieno cuya carga la constituye 43.5 millones de pies cúbicos diarios de butano-buteno y propano-propeno. He aquí una cantidad extra de propileno, la cual puede separarse por un proceso de extracción.

3.- Como subproducto en la manufactura del etileno.

Dependiendo de la alimentación que se utilice para la producción de etileno, se rá la cantidad producida de propileno como subproducto principal. Generalmente constituye del 90 al 95% de las fracciones C<sub>3</sub> del efluente de la planta de etileno.

Si la alimentación esta constituida por fracciones gaseosas como etano a butano el porcentaje de propileno varía de 1.9 a 4.5%. En cambio, si la alimentación del proce-

so lo constituyen las naftas ligeras hasta los destilados cerosos, el porcentaje se eleva desde 12.4% hasta 16.3% de propileno.

La capacidad actual de producción del etileno es de 54,000 ton anuales lo que constituye aproximadamente una cantidad de propileno que varía de 1026 a 2430 ton anuales, ya que las fracciones de gas natural son la materia prima del proceso que se aplica en México. Este tipo de alimentación ofrece los más altos rendimientos para el etileno.

El propileno que sale de la planta de etileno posee una pureza mayor del 99% y no requiere de etapas posteriores de purificación (44,48).

#### 4.- Por la desintegración del isopentano.

Esta última ruta se está utilizando para tratar de satisfacer la demanda que tiene en la elaboración de productos químicos, tales como heptanos, nonanos, dodecenos y en grandes cantidades para la fabricación de alquilatos, además de utilizarse como materia prima para la polimerización a gasolinas (18). Como se espera una fuente demanda de estos productos, y en vista de las circunstancias deberá incrementarse la capacidad de producción en el país para tener también propileno disponible para la fabricación del isopreno u otros polímeros.

Esta en planeación la construcción de una planta de 140,000 ton anuales de propileno en Poza Rica, Veracruz (47).

Isobutileno: Las fuentes del isobutileno son:

- 1.- Las fracciones  $C_4$  provenientes de la desintegración catalítica de las parafinas y de la desintegración de las naftas.

Las fracciones  $C_4$  constituyen el 20% del efluente total de las unidades de desintegración catalítica tanto de las parafinas como de las naftas.

El contenido de isobutileno representa entre el 15 y 18% de las fracciones  $C_4$  cuando se tratan las parafinas y del 35 al 45% de estas fracciones si la alimentación se establece a partir de las naftas.

Considerando una cantidad promedio del 25% de isobutileno en las fracciones  $C_4$ , representa una cantidad:

Actual de  $974.717 \text{ m}^3/\text{día}$  (fase líquida) (44,48)  
 En construcción de  $926 \text{ m}^3/\text{día}$  (fase líquida)

3.- La deshidrogenación del isobutano obtenido por la isomerización del n-butano.

El n-butano constituye el 7% del gas natural. Este puede isomerizarse por un proceso económico a isobutileno en presencia de platino e hidrógeno. No existe este tipo de planta ni la deshidrogenadora, sin embargo, existe la conveniencia de la construcción de una planta que deshidrogene al propano e isobutano sin que interfiera con la producción de butadieno.

4.- El reformado catalítico de naftas y parafinas.

Las fracciones  $C_4$  del reformado catalítico forman el 8% del efluente total de la unidad. Este porcentaje representa una cantidad de  $19.46 \text{ m}^3/\text{día}$  de isobutileno, considerando las capacidades actuales y en construcción, hasta el momento reportadas.

Por información directa sabemos que la producción actual de fracciones  $C_4$  esta comprometida para otros usos. El isobutileno no se separa de estas fracciones. Se utiliza integra la carga de fracciones  $C_4$  (44,48).

En el proceso Francés se utilizan directamente las fracciones  $C_4$  sin la previa separación del isobutileno. En la alimentación se incluyen también a las fracciones  $C_2$  y  $C_3$ . Las fracciones  $C_4$  se separan del efluente de las unidades desintegradoras por des

tilación fraccionada y extractiva con solventes aprotónicos, si se desea una separación total. El isobutileno se separa de igual manera.

Isoamilenos: La fuente se constituye por (44,48):

1.- Las fracciones  $C_5$  de la desintegración de la Nafta.

Las fracciones  $C_5$  constituyen el 70% del efluente de la desintegración catalítica de la nafta. El isoamileno constituye un 10% de esta fracción, y tiene una capacidad en nuestro país de:

Actual de  $1364.6 \text{ m}^3/\text{día}$  (fase líquida) y

En construcción de  $1296.4 \text{ m}^3/\text{día}$  (fase líquida) presentes en las gasolinas.

2.- Las fracciones  $C_5$  de la desintegración catalítica de las parafinas.

Se constituye también aproximadamente por un 70% de gasolinas, pero el contenido de isoamilenos es del 14%. Las capacidades son:

Actual:  $1910.44 \text{ m}^3/\text{día}$  (fase líquida) y

Construcción:  $1815 \text{ m}^3/\text{día}$  (fase líquida) de isoamilenos.

Estas dos últimas cantidades engloban a las del inciso anterior.

3.- El reformado catalítico de la gasolina natural y de las naftas.

Las fracciones  $C_5$  y mayores constituyen el 80% del efluente de estas plantas, siendo que el contenido de isoamilenos es del 10%. La capacidad actual y en construcción hacen un total de  $1081 \text{ m}^3/\text{día}$  de isoamilenos.

Los isoamilenos se extraen de estas fracciones con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con una eficiencia del 85%, pero antes deben separarse por destilación fraccionada las fracciones  $C_6$  para que la concentración de isoamilenos suba hasta un 30% y haga así más eficiente la operación de extracción. Considerando las pérdidas por el proceso de extracción, la capacidad

actual y en construcción de isoamilenos en las alimentaciones antes mencionadas es de  $4085.1 \text{ m}^3/\text{día}$ .

Por cada 250,000 ton de estos flujos, se obtienen 19,000 ton de isopreno por la vía de la deshidrogenación de los procesos Dow y Shell (3).

Isopentano: Se obtiene a partir de:

1.- Del flujo de extracción de las parafinas nomales preferentemente  $C_5$  y  $C_6$  con la aplicación de tamices moleculares de la mezcla de gasolinas, kerosinas y aceites.

2.- El reformado catalítico y desintegración catalítica de las fracciones nafténicas y parafínicas del petróleo.

En la primera fuente el porcentaje de estos hidrocarburos es (48):

Isopentano .....	25%
n-pentano .....	27%
Fracciones $C_6$ .....	40% (parafínicas)

El contenido de estas fracciones en la desintegración y en el reformado catalítico es menor. Sometiendo estas fracciones a un proceso de isomerización, se aumenta la cantidad de isopentano utilizando platino activado en presencia de hidrógeno en un medio ácido. La separación del isopentano de alta pureza se obtiene por una extracción en tamices moleculares, una destilación simple y una recirculación a la sección de extracción (48).

Se estima que las cantidades de isopentano presentes en las capacidades actual y en construcción en los efluentes antes mencionados es de:

Isopentano y n-pentano en los efluentes de fraccionación es =  $6593.2 \text{ m}^3/\text{día}$ .



Isopentano y n-pentano en el reformado catalítico es =  $4729.3 \text{ m}^3/\text{día}$ .

Isopentano y n-pentano en el efluente de la desintegración catalítica de las parafinas es =  $13,000 \text{ m}^3/\text{día}$ .

Todas estas cantidades estan referidas en fase líquida.

El isopentano constituye un componente de alto octano para la elaboración de las gasolinas nacionales.

Isopreno: Se encuentra en:

- 1.- El flujo de la desintegración al vapor de las naftas y desintegración catalítica de las naftas y parafinas.

La capacidad en construcción para la desintegración de las naftas no incluye el tratamiento con vapor, en vista de que los otros productos así obtenidos no tienen aún una aplicación específica y con demanda, además de que el tratamiento que se da a las naftas tiene la finalidad de aumentar la cantidad de gasolinas. Sin embargo, constituye - aproximadamente el 10% de las fracciones  $C_5$  de la desintegración de las naftas y requiere primeramente someterlas a una destilación para aumentar el contenido de isopreno en las fracciones  $C_5$  y poder así efectuar la extracción, la cual con el porcentaje original no podría realizarse.

Se estima que la cantidad de isopreno en la capacidad actual y en construcción presente en las fracciones de la desintegración catalítica de las naftas y parafinas sería de:  $1318.653 \text{ m}^3/\text{día}$  (3,44,48).

- 2.- Como subproducto en la manufactura del etileno.

El isopreno constituye del 1 al 3% de la cantidad de etileno producida de manera que en el país esta fuente no resulta por el momento lo suficientemente grande como para producir una cantidad aceptable. Sin embargo, considerando la capacidad actual

futura y en construcción que será de 736,000 ton anuales, la cantidad de isopreno presente en el efluente de las plantas de etileno sería de 22,080 ton anuales, que al extraerse se reducirían en un 5 a 10%. Esta fuente constituye la base principal que abastecerá de isopreno a Europa (1,44).

Hidrógeno: Se obtiene principalmente por el fraccionamiento de hidrocarburos y no existe por lo tanto dificultad en nuestro país de aumentar su producción. Esta actualmente pendiente el arranque de una planta recuperadora de 3720 ton anuales de hidrógeno (44).

Catalizadores y Solventes: Debido a que la cantidad requerida de estas sustancias no tiene una demanda tal que la construcción de las plantas productoras resulte económica y rentable, se recomienda seguir importando estas materias primas (42,43).

Capacidades Actuales y en Construcción de las Fuentes de Fracciones C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>.

#### Desintegración Catalítica

<u>Actual</u>	<u>En Construcción</u>
19434.34 m <sup>3</sup> /día	18520.005 m <sup>3</sup> /día
C <sub>4</sub> = 3898.8 m <sup>3</sup> /día	C <sub>4</sub> = 3704 m <sup>3</sup> /día
C <sub>5</sub> = 13646.04 m <sup>3</sup> /día	C <sub>5</sub> = 12946 m <sup>3</sup> /día

(fase líquida)

#### Reformado Catalítico

<u>Actual</u>	<u>En Construcción</u>
6199.83 m <sup>3</sup> /día	7312.62 m <sup>3</sup> /día
C <sub>4</sub> = 495.98 m <sup>3</sup> /día	C <sub>4</sub> = 585 m <sup>3</sup> /día
C <sub>5</sub> = 4959.8 m <sup>3</sup> /día	C <sub>5</sub> = 5850 m <sup>3</sup> /día

(fase líquida)

### Fracionadores de Gasolina Natural

El contenido principal de estos flujos se constituye por fracciones parafínicas C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub> con mayor proporción de las primeras.

<u>Actual</u>		<u>En Construcción</u>
4133.22 m <sup>3</sup> /día	(fase líquida)	5246.01 m <sup>3</sup> /día

### Fracionadores de Líquidos de Absorción Actual

Consiste en la separación de todas las fracciones ligeras del petróleo. Se separa aquí la cantidad correspondiente a los gasolinas naturales, las que constituyen la mayor parte.

$$\text{Capacidad Actual} = 9558.715 \text{ m}^3/\text{día}$$

Todos estos datos corresponden a los publicados en las diferentes revistas nacionales y extranjeras de última emisión.

Conforme a la base parafínica y nafténica de nuestro petróleo resulta obvio que el país necesita aumentar sus plantas de desintegración para poder satisfacer las demandas actuales y futuras de materia prima. Estas construcciones se verán complementadas con plantas de extracción ya sea por destilación, absorción, etc., o por tamices moleculares y unidades de purificación entre otras más.

La existencia de estas plantas incrementará el desarrollo de la petroquímica en el país.

## CAPITULO VII

## CONCLUSIONES

I, II.- El Isopreno es el monómero del hule natural, que obtenido en forma sintética es el único que al polimerizarse puede substituirlo de una forma adecuada, gracias a la existencia de los sistemas de polimerización estereoespecíficos que nos dan la estructura del Cis 1,4 poli-isopreno, igual a la del hule natural.

III.-

Procesos Seleccionados: En base al precio en el mercado nacional, podríamos seleccionar cualquiera de los procesos, aún con la importación de materias primas, pero como el objetivo es cerrar el renglón de importaciones y no aumentar el precio al consumidor, encontramos que los procesos que utilizan a las fracciones  $C_5$  como material de alimentación constituyen la fuente más económica para producir isopreno en el país.

Analizando el costo del proceso y disponibilidad de las materias primas encontramos que los siguientes procesos son los más adecuados:

Proceso Dow-ARCO (Shell) ..... 6657 Pesos/Ton (Deshidrogenación de Isoamilenos)

Proceso Nippon-Zeon (BASF) ..... 3492 Pesos/Ton (Extracción de Isopreno)

Estos precios se estiman para 1973.

El costo de las instalaciones adicionales que requieren estos procesos seleccionados resultan elevadas, pero permiten tener el menor desperdicio posible de materias primas tal y como sucede con el proceso Houdry-ARCO que solamente aprovecha el 50% de la alimentación de isopentanos-isopentenos,

material estimado para gasolinas de alto octano. Por esta razón se eliminó el proceso, aunque la disponibilidad futura de materia prima y el uso acreditado de los subproductos podrían darle oportunidad.

Queda abierta la posibilidad en un futuro no lejano para aquellos procesos que se alimentan de las fracciones  $C_3$  y  $C_4$ , dependiendo del costo y disponibilidad que llegaran a tener en México en años subsecuentes.

IV.- Por conducto del análisis de Mercado se ha encontrado que:

El consumo nacional aparente de hule natural fue de 38,100 ton para el año de 1972 y que, en vista de la creciente demanda con una tasa anual de crecimiento del 6% encontrada por el método de los promedios ponderados, utilizado de acuerdo a la disponibilidad y secuencia de los datos existentes y en base a estos, el consumo para los próximos 5 años será:

1973 .....	40,386	Toneladas
1974 .....	42,809	"
1975 .....	45,378	"
1976 .....	48,101	"
1977 .....	50,987	"

Resulta evidente que la producción del poli-isopreno como substituto del hule natural tiene un amplio panorama de desarrollo en nuestro país. La dificultad se presenta cuando nos preguntamos si es mejor aumentar la capacidad de los cultivos o buscar la tecnología adecuada para fabricarlo.

La respuesta la encontramos por un lado, con abundantes cultivos - de la Hevea Brasiliensis que reduzcan los costos de producción, y por el otro, disponiendo de las materias primas básicas necesarias a un costo tal, que - después de efectuado el proceso, ofrezcan calidad a un precio competitivo en el mercado nacional e internacional.

La ventaja que se tiene cuando ambas soluciones son factibles, es que la producción sintética del hule puede complementar con exactitud a la producción natural que exija la demanda nacional en el presente y en un futuro a la extranjera. En ambos casos, la finalidad es la limitación o eliminación de las importaciones y contamos con los elementos naturales y sintéticos para lograrlo.

**Precios:**

El precio de facturación promedio del hule natural en 1972 fue de 5,000 pesos/ton (sin cargos adicionales). Ahora bien, considerando el índice de inflación para 1973 (10%), así como los diferentes impuestos y cargos adicionales, tenemos que:

Precio de facturación promedio del hule natural (1973) por tonelada	\$ 5,500.00
Costo de transportación marítima (desde el Oriente) por tonelada	1,000.00
Impuestos, comisiones, trámites y transportación terrestre hacen un costo por tonelada de:	<u>1,500.00</u>
T o t a l	8,000.00

Esta cantidad representa el costo por tonelada de hule natural que esta a la entera disposición del fabricante.

El precio de facturación promedio para el poli-isopreno fué de 5,700 pesos/ton para 1972, y de 6,300 pesos/ton para 1973 (43).

El precio del hule natural en el mercado nacional tiene un valor promedio de 22.00 pesos/Kg aproximadamente 20,000 pesos/ton (dato de distribuidores).

Se sabe por referencias bibliográficas (3) que el precio internacional de manufactura del isopreno, deberá ser de 220 dólares (1972) para poder competir en el mercado. Considerando la inflación correspondiente al año de 1973, el precio por tonelada de isopreno asciende a 250 dólares equivalentes a 3,125 pesos.

V.- VI.-

**Materias Primas:** Las Materias Primas idóneas las constituyen por el momento las olefinas y diolefinas presentes en las fracciones  $C_5$  de los flujos de las plantas de desintegración térmica y catalítica de las parafinas y naftas, así como el isopreno presente en el efluente de las plantas de etileno. Para separar estas materias primas se hacen necesaria la instalación de plantas de extracción y purificación que pueden tener aplicación en otros procesos de refinera.

**Localización de la Planta:** En base a la capacidad actual, futura y en construcción de las plantas que suministran las materias primas precursoras del isopreno, las instalaciones del proceso deberán situarse en la zona central petrolera del país, o sea integrada a los procesos de refinera.

El país cuenta con plantas de polimerización adecuadas para producir el poli-isopreno (Negromex, S. A. y Hules Mexicanos, S. A.).

**Costos:** La experiencia ha demostrado que el costo de polimerización, dependiendo del método empleado, tiene un costo del 65 al 100% del costo de manufactura del monómero. Para estar dentro de amplios márgenes de seguridad, hemos considerado un 100% más como el costo de polimerización. A continuación se enlistan los costos del monómero y del polímero de los proce

sos estudiados; los precios están referidos al año de 1973:

PROCESO	COSTO DEL MONOMERO		COSTO DEL POLIMERO	
SNAM		4471 Pesos/Ton		8942 Pesos/Ton
GOODYEAR/S.D.		3937 "		7874 "
I F P	(7300)	5322 "	(14600)	10644 "
B A Y E R	(7870)	5587 "	(15740)	11174 "
U R R S	(7583)	5329 "	(15166)	10659 "
M A R A T H O N	(6709)	4901 "	(13418)	9802 "
DOW-ARCO (Shell)		3328 "		6657 "
Houdry- ARCO		4128 "		8256 "
Nippon-Zeon (BASF)		1764 "		3492 "

Las cantidades entre paréntesis representan el costo de producción con materiales a precio de importación.

Capacidad de la Planta: Dependiendo de la disponibilidad de materias primas, los estudios económicos de la producción de isopreno, revelaron que la capacidad mínima permisible es de 30,000 ton anuales para tener un retorno a la inversión aceptable.

Ahora bien, en base a la futura demanda de hule natural y a las posibles exigencias del hule butilo y debido a que la producción natural del mismo requiere de un largo período de cultivo, la capacidad de producción estimada que cubre los próximos 5 años es de 60,000 ton anuales con opción a subsecuentes expansiones que permitan cubrir aumentos en la demanda.

Esta capacidad estimada no considera la influencia de factores téc



nicos y humanos que pudieran afectarla.

Inversión de Planta estimada de los Procesos Seleccionados para  
1973:

Proceso de deshidrogenación Dow-ARCO (Shell)	276 millones de pesos
Proceso de extracción Nippon-Zeon (BASF)	141 millones de pesos

El costo corresponde a una capacidad instalada de 60,000 ton anuales de isopreno.

La carencia actual de materias primas, así como de las instalaciones necesarias para manufacturar el isopreno, hacen que la inmediata realización del proceso no sea factible; sin embargo, los elementos básicos para su desarrollo han quedado establecidos durante el presente estudio.

NOTA: El artículo Plant Costs Zoom publicado por la Revista Chemical Engineering de Junio 24, 1974, Pag. 136 estima que el índice de inflación de los costos de plantas para 1974 será de 15.7%.

CUADRO SINOPTICO

CAPITULO III

PROCESO	TIPO DE PROCESO	MATERIAS PRIMAS	PUREZA DEL PRODUCTO	SUBPRODUCTOS	RENDIMIENTO
NIPPON ZEON	Extracción de Isopreno con DMF	Fraciones C <sub>5</sub> de la desintegración catalítica de naftas y parafinas y de las plantas de etileno	99.7% de Isopreno	Polímeros y dímeros de Isopreno	95% es la rapidez de recuperación
B A S F	Extracción de Isopreno con NMP	Fraciones C <sub>5</sub> de la desintegración catalítica de naftas y parafinas y de las plantas de etileno	99.7% de Isopreno	Polímeros y dímeros de Isopreno	95% de recuperación.
ARCO/Stratford	Extracción de Isoamilenos con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fraciones C <sub>5</sub> de la desintegración catalítica de naftas y parafinas ligeras	99.5% de Isoamilenos	Dímeros de las fracciones C <sub>5</sub>	Se extrae y recupera un 85%
Atlantic Richfield Co. (ARCO).	Purificación de Isopreno por Extracción con Acetonitrilo.	Efluentes de los procesos de deshidrogenación que fabrican Isopreno.	99.8% de Isopreno	No origina más Subproductos.	-- o --
Houdry Process Corp.	Deshidrogenación.	Isopentano-Isopenteno.	47.5% de Isopreno	Metano, Etano Propano, piperileno, etc.	51.5% y 58.6%
Dow Chemical Co. y Shell Dev. Corp.	Deshidrogenación.	Isoamilenos	87.5% de Isopreno	Metano, Etano, Propano, etc.	85%

CUADRO SINOPTICO

( CONT. )

PROCESO	TIPO DEL PROCESO	MATERIAS PRIMAS	PUREZA DEL PRODUCTO	SUBPRODUCTOS	RENDIMIENTO
Instituto Francés del Petróleo (IFP).	Síntesis de Isopreno.	Isobutileno en las fracciones C <sub>4</sub> de la desintegración catalítica de naftas y parafinas. Metanol.	99.5% de Isopreno	Poliolos de alto y bajo punto de ebullición. (gran cantidad)	Variable según las impurezas presentes en la alimentación (mínimo 70%)
B A Y E R	Síntesis de Isopreno.	Isobutileno Metanol	99.5% de Isopreno	Poliolos (en menor cantidad que para el proceso IFP).	80 a 90%
URSS (Power Gas-Licensintorg).	Síntesis de Isopreno.	Isobutileno Metanol	99.6% de Isopreno	Poliolos (en menor cantidad que para el proceso IFP)	80 a 85%
Marathon Oil Co.	Síntesis de Isopreno	Isobutileno Metanol	99.5% de Isopreno	Se regeneran a materias primas que se vuelven a aprovechar	80 a 90%
Goodyear/S.D.	Síntesis de Isopreno.	Propileno	99.5% de Isopreno	Metano, Etano, Propano, Piperileno, Ciclopentadieno, etc.	65%
SNAM Progetti	Síntesis de Isopreno	Acetona Acetileno	99.5% de Isopreno	Casi Nulos	Mayor 95%

CUADRO SINOPTICO

CAPITULO V

(Valor en Dólares por tonelada de Isopreno)

Ref. Bibliográfica (3)

ECONOMIA A NIVEL INTERNACIONAL

PROCESO	TIPO DE PROCESO	COSTO DE MATERIAS PRIMAS	COSTO PROD. QUIMICOS	COSTO DE LOS SERVICIOS	RECARGOS 25% de la Inversión	Costo Total 1972	Costo de Planta 60,000 ton/año 1972 (millones)
SNAM-Progetti	Síntesis de Iso_preno	\$ 145.30	\$ 12.00	\$ 16.50	\$ 87.50	\$ 261.4	\$ 21
Goodyear/S.D.	Síntesis de Iso_preno	66.90	30.00	53.45	100.00	250.35	24
I F P	Síntesis de Iso_preno	142.00	5.70	27.00	125.00	299.30	30
B A Y E R	Síntesis de Iso_preno	148.00	5.70	27.00	125.00	305.70	30
URSS(Power Gas Co.)	Síntesis de Iso_preno	151.90	13.00	43.23	50.00	258.13 (1971)	11.75 (1971) *
Marathon Oil Corp.	Síntesis de Iso_preno	109.10	22.00	16.53	110.00	257.6	26.4

## CAPITULO V

## CONT.

PROCESO	TIPO DE PROCESO	COSTO DE MATERIAS PRIMAS	COSTO PROD. QUIMICOS	COSTO DE LOS SERVICIOS	RECARGOS 25% de la Inversión	Costo Total 1972	Costo de Planta 60,000 ton/año (millones)
Houdry Corp.	Deshidrogenación.	\$ 104.50	\$ 10.70	\$ 31.48	\$ 46.20	\$ 192.88 (47.5% pureza)	\$ 11.1
Dow Chemical	Deshidrogenación.	75.00	6.40	36.88	23.75	141.33 (87.5% pureza)	4.5
ARCO/ Stratford	Extracción de Isoamilenos con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-o-	0.81	13.36	20.83	35.00	5.7
Atlantic Richfield Co. (ARCO)	Purificación de Isopreno por Extracción con ACN						
a) Houdry		-o-	1.64	47.15	33.65	82.44	8.07
b) Dow Chem		-o-	0.55	21.08	27.70	49.35	6.52
Combinado Houdry/ ARCO	Deshidrogenación y Purificación	110.00	3.00	57.40	80.00	250.40	19.17

## CAPITULO V

## CONT.

PROCESO	TIPO DE PROCESO	COSTO DE MATERIAS PRIMAS	COSTO PROD. QUIMICOS	COSTO DE LOS SERVICIOS	RECARGOS 25% de LA INVERSION	COSTO TOTAL 1972	COSTO DE PLANTA 60,000 ton/año (millones)
Combinado Dow-ARCO	Deshidrogenación y Purificación	\$ 75.00	\$ 6.00	\$ 58.50	\$ 70.00	\$ 213.50	\$ 16.72
Nippon-Zeon	Extracción de Isopreno con DMF	52.50	1.56	20.50	35.60	110.16	6.4 (45,000 ton)

NOTAS: \* Estos costos de planta solo se aplican para URSS.

La base de estas evaluaciones se encuentra en la página 73

CUADRO SINOPTICO

CAPITULO VI

Ref. Bibliográfica (3,43)

ECONOMIA A NIVEL NACIONAL

(Valor en Pesos por Tonelada de Isopreno)

PROCESO	TIPO DE PROCESO	COSTO DE MATERIAS PRIMAS	COSTO PROD. QUIMICOS	COSTO DE LOS SERVICIOS	RECARGOS 25% de LA INVERSION	COSTO TOTAL 1973	COSTO DE PLANTA 60,000 ton/año (millones)
SNAM-Progetti	Síntesis de Iso <u>preno</u>	\$ 2319.50	\$ 180.00	\$ 225.30	\$ 1320.00	\$ 4471.00	\$ 348.48
Goodyear/S.D.	Síntesis de Iso <u>preno</u>	1003.20	450.00	626.00	1500.00	3937.00	396.00
I F P	Síntesis de Iso <u>preno</u>	4413.00	85.50	338.60	1880.00	7300.00	496.32
B A Y E R	Síntesis de Iso <u>preno</u>	4836.00	85.50	358.40	1875.00	7870.00	495.00
URSS (Polvergas Co.)	Síntesis de Iso <u>preno</u>	4891.00	195.00	858.00	750.00	7927.80 *	* 207.00 (30)
Marathon Oil Corp.	Síntesis de Iso <u>preno</u>	3663.50	330.00	230.60	1650.00	6462.00	435.60 (24)
Houdry Corp.	Deshidrogenación	1560.50	160.50	469.80	693.00	3119.00	182.93

CAPITULO VI  
CONT.

PROCESO	TIPO DE PROCESO	COSTO DE MATERIAS PRIMAS	COSTO PROD. QUIMICOS	COSTO DE LOS SERVICIOS	RECARGOS 25% de LA INVERSI ON	COSTO TOTAL 1973	COSTO DE PLANTA 60,000 ton/año (millones)
Dow Chem. Co.-Shell Dev. Co.	Deshidrogenación	\$ 1125.00	\$ 96.00	\$ 386.40	\$ 356.25	\$ 2159.50	\$ 94.05
ARCO/ Stratford	Extracción de Isoamilenos con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-o-	6.48	169.50	312.45	537.30	82.50
Atlantic Richfield Co. (ARCO)	Purificación de Isopreno por Extracción con ACN						
a)Houdry		-o-	25.60	598.50	504.75	1241.00	133.25
b)Dow-Shell		-o-	8.73	263.85	415.50	757.00	109.70
Combinado Houdry/ ARCO	Deshidrogenación y Purificación	1650.00	45.00	858.40	1200.00	4128.00	316.80
Combinado Dow-Shell ARCO	Deshidrogenación y Purificación	1125.00	90.00	761.00	1050.00	3328.60	276.00



CAPITULO VI  
CONT.

PROCESO	TIPO DE PROCESO	COSTO DE MATERIAS PRIMAS	COSTO PROD. QUIMICOS	COSTO DE LOS SERVICIOS	RECARGOS 25% de LA INVERSION	COSTO TOTAL 1973	COSTO DE PLANTA 60,000 ton/año (millones)
Nippon-Zeon (BASF)	Extracción de Isopreno con DMF (NMP)	\$ 787.50	\$ 25.00	\$ 240.37	\$ 534.00	\$ 1745.50	\$ 141.00

NOTAS: \* En base a los costos de planta en Rusia

La base de estas evaluaciones se encuentra en las páginas 87 y 88

BIBLIOGRAFIA

- 1.- C<sub>5</sub> Extraction Process Uses Acetonitrile  
Dr. Thomas Reis,  
Chemical and Process Engineering  
Enero 1972, Pag. 34
- 2.- Synthesis Based on Isobutylene  
Dr. Thomas Reis,  
Chemical and Process Engineering  
Febrero 1972, Pag. 68
- 3.- Low-Cost Dehydrogenation of C<sub>5</sub> Streams  
Dr. Thomas Reis,  
Chemical and Process Engineering  
Marzo 1972, Pag. 66
- 4.- Physical Properties of Hydrocarbons  
Robert W. Gallant,  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 46, No. 9, Pag. 155  
Septiembre 1967
- 5.- Isoprene Synthesis Routes Wait on Breakthrough  
European Chemical News  
Febrero 4, 1972, Pag. 20
- 6.- C<sub>5</sub> Refinery Streams Offer Olefin Source  
Chemical and Engineering News  
Abril 17, 1972, Pag. 36
- 7.- Which Isoprene Route is Best?  
Dr. V. J. Anhorn,  
Petroleum Refiner  
Vol. 39, No. 11, Pag. 227  
Noviembre 1960.
- 8.- Consider Oxidative Dehydrogenation  
Lewis F. Hatch,  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 43, No. 11, Pag. 171  
Noviembre 1964.

- 9.- New Techniques Promote Monomer Markets  
European Chemical News  
Enero 29, 1971, Pag. 36
- 10.- Tesis: La Necesidad de Producir Hule Natural y Aumentar la Producción -  
de Hule Sintético.  
Pedro David Puente Zúñiga,  
Escuela Nacional de Economía, UNAM
- 11.- Alternative Gasoline Outlets take Isoprene Feedstocks  
European Chemical News  
Octubre 2, 1970, Pag. 30
- 12.- Isoprene  
Kirk and Othmer,  
Encyclopedia of Chemical Technology  
Second Edition, Vol. 12, Pag. 64  
Interscience 1967.
- 13.- Isoprene: How, Where, Who-Future.  
Robert B. Stobaugh Jr.  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 46, No. 7, Pag. 149  
Julio 1967.
- 14.- New Bloom for Isoprene.  
Nicholas P. Chohey,  
Chemical Engineering  
Diciembre 14, 1970, Pag. 90
- 15.- Naphtha Cracker Holds Key to Isoprene Processes  
European Chemical News  
Octubre 9, 1970, Pag. 36
- 16.- Isoprene Technology Faces New Influences  
Chemical and Engineering News  
Mayo 17, 1965, Pag. 50
- 17.- Isoprene: Isoprene Monomer Production  
Chemical and Process Engineering  
Marzo 1971, Pag. 79
- 18.- Propylene: Tight Supply Through 1975  
Nelson E. Ockerbloom  
Chemical and Engineering News  
Abril 21, 1969

- 19.- Isoprene Process Evaluation  
V. J. Anhorn, K. J. Fresch,  
Chemical Engineering Progress  
Vol. 57, No. 5, Pag. 41,  
Mayo 1961
- 20.- Isoprene- Scientific Design Co. Inc.  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 48, No. 11, Pag. 191,  
Noviembre 1969
- Isoprene- The Goodyear Tire and Rubber Co. and Scientific Design Co.  
Hydrocarbon Processing  
Vol.44, No. 11, Pag. 229  
Noviembre 1965
- 21.- Growing Rubber from Propylene  
De Young and V. P. Dupree  
Chemical Week  
Mayo 6, 1961, Pag. 73
- 22.- Isoprene - Shell Development Co.  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 50, No. 11, Pag. 169  
Noviembre1971
- Vol. 52, No. 11  
Noviembre 1973
- 23.- New Synthesis of Isoprene Based on Formaldehyde and Isobutylene  
David W. Hall, Dormish, Hurley Jr.  
Industrial Engineering Chemistry and Product Research Development  
Vol. 9, No. 2, Pag. 234  
1 9 7 0
- 24.- Isoprene (Marathon Oil Process)- Vulcan- Cincinnati, Inc.  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 50, No. 11, Pag. 171  
Noviembre 1971
- 25.- Unusual Reactants Highlights New Isoprene Process  
Chemical Engineering  
Septiembre 28, 1964, Pag. 78
- 26.- Isoprene- SNAM Progetti  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 48, No. 11, Pag. 192  
Noviembre 1969

- 27.- New SNAM Process for Isoprene  
Marcello De Malde, Di Cio and Massi Mauri  
Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner  
Vol. 43, No. 7, Pag. 149  
Julio 1964.
- 28.- Isoprene by Dehydrogenation  
A. A. Di Giacomo, J. B. Maerker and J. W. Schall. Houdry Process  
Corp.  
Chemical Engineering Progress  
Vol. 57, No. 5, Pag. 35  
Mayo 1961
- 29.- Isoprene from Isobutene and Formaldehyde  
Licensintorg  
British Chemical Engineering  
Noviembre 1969, Pag. 31
- 30.- Isoprene (USSR Process) - The Power Gas Corp. Ltd.  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 50, No. 11, Pag. 168  
Noviembre 1971
- 31.- Extract Isoprene with DMF  
Shota Ushio  
Chemical Engineering  
Marzo 6, 1972, Pag. 82
- 32.- Isoprene Capacity Soars  
(Markets)  
Chemical Week  
Marzo 23, 1968, Pag. 57
- 33.- U.S.S.R. Focuses on Synthetic Rubber  
Sobolev  
Chemical and Engineering News  
Diciembre 15, 1969, Pag. 34
- 34.- Purification of Isoprene by Fractional Destilation  
R. E. Lynn and J. C. Healy  
Chemical and Engineering Progress  
Vol. 57, No. 5, Pag. 46  
Mayo 1961
- 35.- By-Product Values Crucial to IFP Isoprene  
European Chemical News  
Enero 6, 1967, Pag. 30

- 36.- Isoprene- Institut Francais du Petrole  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 50, No. 11, Pag. 167  
Noviembre 1971
- 37.- New Route to Isoprene Seen Boosting Polyisoprene  
Helen Avati  
Chemical Engineering  
Mayo 29, 1961, Pag. 42
- 38.- Procédé de Fabrication de L'Isoprene  
M. Hellin, H. Guerpillom et F. Coussemant  
Fifth Petroleum Congress 1959  
Sección IV Papel 11
- 39.- Isoprene from Propylene  
V. J. Anhorn and K. J. Fresch  
Chemical Engineering Progress  
Vol. 57, No. 5, Pag. 43  
Mayo 1961
- 40.- Clasificación de Patentes del Official Gazette  
1969 y 1970
- 41.- Isoprene Rubber (Synthetic)  
W. J. Roff and J.R. Scott  
Fiber, Films, Plastics and Rubbers  
Editorial Butterworths  
1971, Pag. 364
- 42.- Guía de la Industria Química Mexicana y su Manufactura  
Editorial Cosmos  
1970
- 43.- Anuarios Estadísticos de Comercio Exterior de la Secretaría de Industria  
y Comercio y del Banco Nacional de Comercio Exterior. Incluye informa-  
ción directa oral.
- 44.- Anuario para la Industria Petroquímica Mexicana  
Petróleos Mexicanos  
1972
- 45.- Acetileno: BASF; Chemical Construction Corp.  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 50, No. 11, Pags, 118- 119  
Noviembre 1971

46.- Acetaldehyde: Hoechst- Uhde Corp.  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 52, No. 11, Pag. 91  
Noviembre 1973

47.- Construction Boxcore  
Hydrocarbon Processing  
Vol. 52, No. 10, Pag. 14, Segunda Sección  
Octubre 1973

48.- Refining Process Handbook  
Hydrocarbon Processing  
Vol, 51, No. 9, Pags. 113, 114, 123, 124, 133, 134, 135  
Septiembre 1972