

26

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

**Estudio Técnico y de Innovaciones Tecnológicas  
en los Procesos de Obtención de Etilenglicol**

T E S I S  
QUE PARA OBTENER  
EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
MARCIAL HERIBERTO ARROYO AVENA

- 1 9 7 5 -



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

... Tesis ...  
... 1975 ...  
... Mit 26 ...



QU.M.01

**ESTUDIO TECNICO Y DE INNOVACIONES TECNOLOGICAS  
EN LOS PROCESOS DE OBTENCION DE ETILENGLICOL**

<b>Presidente</b>	<b>Eduardo Rojo y del Rejil</b>
<b>Vocal</b>	<b>José Giral Barnes</b>
<b>Secretario</b>	<b>Antonio Frías Mendoza</b>
<b>1er Suplente</b>	<b>Arturo Lopez Torres.</b>
<b>2do Suplente</b>	<b>Mario Ramírez y Otero</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema: Biblioteca de la Facultad de Química**

**Sustentante: Marcial H. Arroyo Avena.**

**Asesor del tema: Antonio Frías mendoza**

A MI MADRE QUE ME BRINDO CONFIANZA Y APOYO FORJANDO MI  
EDUCACION A BASE DE LUCHA CONSTANTE.

A MIS HERMANOS: MARICELA, DULCE, TONO Y ABELARDO QUE HAN  
TENIDO CONCIENCIA DE LOS EXITOS Y FRACASOS.

A MI ESPOSA QUE LOGRO BRINDARME LA PAZ Y LA TRANQUILIDAD  
Y QUE CONTRIBUYO CON ENTUSIASMO AL FELIZ TERMINO DE MI  
CARRERA.

A MIS HIJOS: MARCIAL Y MANUEL QUE CON SU NIÑEZ LOGRARON ALE-  
GRAR LOS SINSABORES DE LOS FRACASOS.

AL INGENIERO : ANTONIO FRIAS  
MENDOZA ASESOR DE ESTE TRABAJO  
MI MAS SINCERO AGRADECIMIENTO,  
MAESTRO Y AMIGO

## C O N T E N I D O

	pág
INTRODUCCION	1
CAPITULO PRIMERO	
Métodos de obtención	3
CAPITULO SEGUNDO	
Descripción de procesos	4
CAPITULO TERCERO	
Factores limitantes	19
CAPITULO CUARTO	
Innovaciones tecnológicas	27
CAPITULO QUINTO	
Costo y producción mundial	34
CAPITULO SEXTO	
Conclusiones y Recomendaciones	41
APENDICE	46
BIBLIOGRAFIA	54

## INTRODUCCION.

*Introducción*  
Los glicoles son compuestos de hidrocarburos de la serie forménica, formados por la sustitución de dos átomos de hidrógeno por el grupo hidroxilo (OH).

El etilenglicol es un líquido incoloro que apenas tiene olor, de consistencia de jarabe claro y de sabor dulce y alcohólico a la vez. debido a su polaridad se disuelve en el agua y el -- alcohol en todas proporciones y es menos soluble en eter. Se usa principalmente para hacer bajar el punto de congelación y es la materia prima inicial en la producción del glioxal, de resinas alquílicas del tipo de ester no saturado.

La finalidad del presente estudio, es hacer una comparación de los diversos procesos existentes, así como las mejoras que han sufrido desde el punto de vista técnico para la fabricación del etilenglicol.

Actualmente nuestro país, que se encuentra dentro de una etapa de desarrollo, carece de una tecnología propia, por lo cual es muy importante en el momento necesario para adquirir una tecnología extranjera, el hacer una revisión minuciosa de todos los métodos de fabricación que existan, para encontrar así la tecnología mas adecuada a las necesidades del país y no caer en el error de una tecnología inapropiada.

Tambien debe considerarse que este estudio debe ser complementado con un estudio de mercado, de materia prima y además un -

estudio económico para la completa evaluación de la planta.

CAPITULO PRIMERO: METODOS DE OBTENCION INDUSTRIALES

I.- Hidratación del óxido de etileno

- 1.- SHELL DEVELOPMENT CO. ✓
- 2.- STONE & WEBSTER ENGINEERING CORP.
- 3.- JAPAN CATALYTIC IND. CO., LTD. ✓
- 4.- SNAM PROGETTY ✓

II.- Hidrogenación de ácido glicólico, o síntesis de gases.  
A partir de la reacción monóxido de carbono y formaldehído.

III.- Proceso HALCON.

- Existe otro proceso que fué desarrollado por Walker y --  
Pruett de Union Carbide que emplea una mezcla equimolecular de  
monóxido de carbono e hidrógeno.

- La TEIJIN también produce etilenglicol en base a una téc-  
nica desarrollada por ella misma, obteniendolo directamente de  
etileno, con un reactor a presión y trihidróxido de titanio.

**CAPITULO SEGUNDO: DESCRIPCION DE PROCESOS**

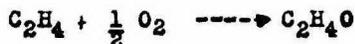
I).- PROCESO: SHELL DEVELOPMENT COMPANY.

Aplicación.- Este proceso produce óxido de etileno por la oxidación directa del etileno con oxígeno; el cual pasa a una segunda etapa para obtener los glicoles respectivos. La distribución de los productos entre el óxido de etileno y glicoles - puede variar mucho.

Carga	Pureza
etileno	95 % mín.
oxígeno	90-95 %
metano	1 % máx.
etano	1 % máx.
acetileno	10 ppm máx.

Productos.- Óxido de etileno con un 99.7 % mínimo y etilenglicol con un 99.6 % mínimo, de pureza.

Descripción.- Etileno y oxígeno, ambos, junto con gas recirculado se alimentan a un reactor isotérmico tubular, la reacción se efectúa en presencia de un catalizador de plata y se lleva a cabo conforme la ecuación siguiente:



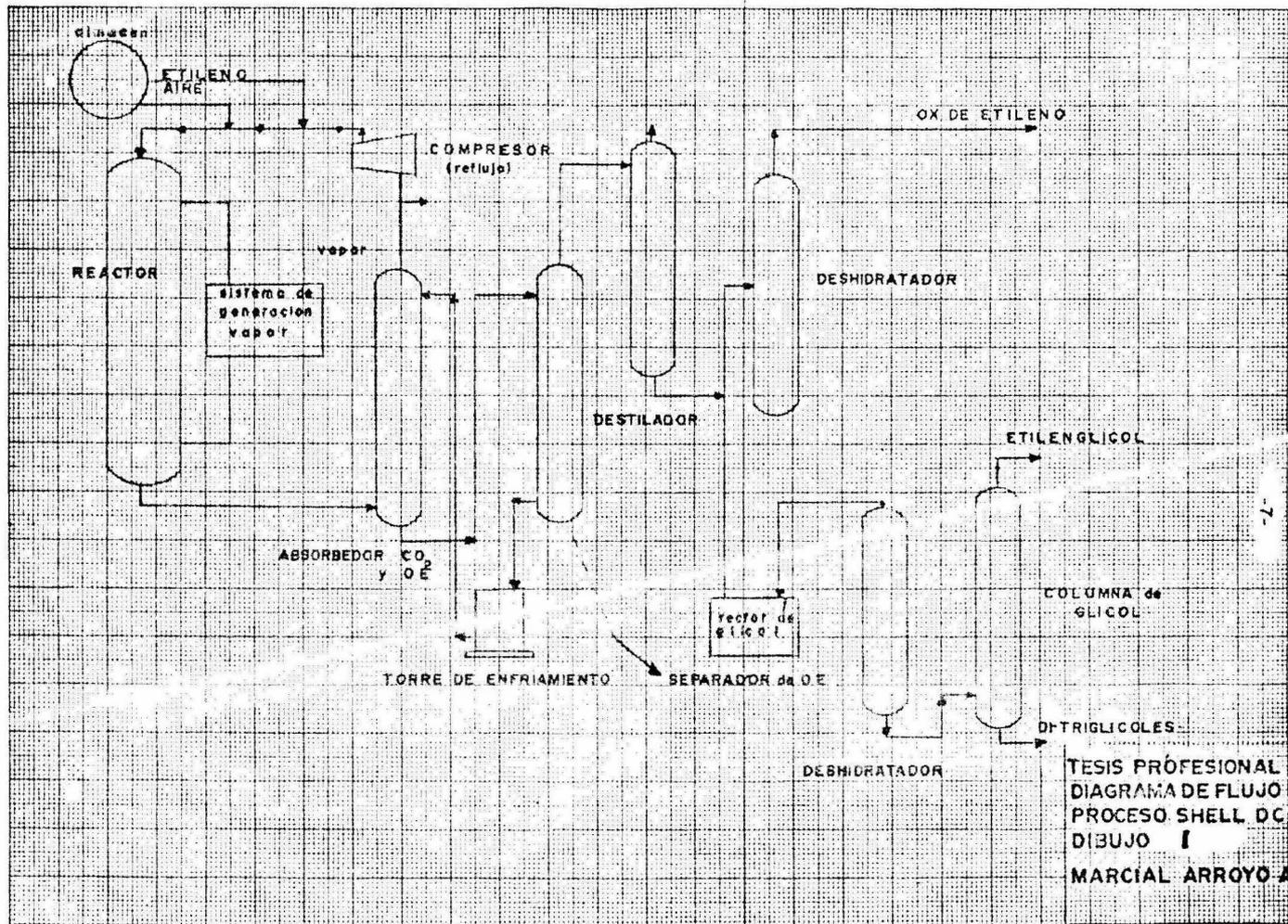
El calor de reacción se controla por un sistema de enfriamiento, que se utiliza para generar vapor de baja presión.

El óxido de etileno producido, se obtiene por absorción en agua y los gases residuales se comprimen y reflujan. El óxido de etileno se identifica fácilmente y se separa por medio de la -

columna de destilación; el resto del agua con temperatura menor que la de reacción pasa a una torre de enfriamiento antes de retornar al absorbedor. Parte del óxido de etileno se deshidrata para obtener el óxido de etileno puro, el cual reacciona con un exceso de agua en un reactor especial, de acuerdo a la siguiente ecuación.



Para obtener una solución acuosa de etilenglicol grado anticongelante, también pueden obtenerse por este medio, etilenglicol y dietilenglicol grado industrial.



TESIS PROFESIONAL  
 DIAGRAMA DE FLUJO  
 PROCESO SHELL DC  
 DIBUJO I  
 MARCIAL ARROYO A

2.- PROCESO: STONE & WEBSTER ENGINEERING CORP.

Aplicación.- Proceso para la fabricación de óxido de etileno <sup>REG</sup> por oxidación directa del etileno para que en una segunda etapa se produzcan glicoles.

Carga.- Etileno puro y aire u oxígeno.

Productos.- Óxido de etileno, mono-dietilenglicol y poliglicoles.

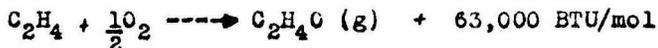
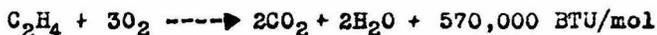
Descripción.- En este proceso que utiliza aire, primero pasa a una torre con sosa cáustica, para eliminar las impurezas que pueden ser dañinas durante el proceso e inmediatamente después se comprime para la operación de un reactor a presión; se precalienta por intercambio de vapor de agua y junto con el etileno se alimenta a la primera etapa de reactores, la corriente que sale se enfría y se pasa a un absorbedor donde el óxido de etileno se lava con agua. La solución saturada fluye a un separador, purificándose después para obtener el óxido de etileno con las especificaciones comerciales necesarias.

Los fondos del separador eliminan el calor por medio de un intercambiador y luego se subenfrian a través del sistema de refrigeración, para que pueda aprovecharse en el absorbedor.

Los productos gaseosos, desde la primera etapa de oxidación se mantienen a la temperatura de reacción por intercambio de calor, para que después se carguen al segundo bloque de reactores, los cuales operan a una temperatura mayor que la de los primeros, considerando el porcentaje de etileno que no reaccionó.

La solución sufre una hidratación catalítica de óxido a etilenglicol, en solución diluida, esta, pasa a través de una unidad ionica para separar el ácido catalítico; los glicoles se concentran por efecto de evaporación múltiple efecto, destilándose en una serie de columnas fraccionadas; la primera elimina el agua residual, la cual se recircula a los evaporadores, la segunda obtiene el mono-etilenglicol y, en la tercera se obtiene el di-etilenglicol y glicoles de pesos moleculares más altos.

La clave para el éxito de la operación del proceso, es tener un control estricto de la temperatura de reacción. Las principales reacciones que se efectúan son:



La oxidación catalítica se lleva a cabo con plata (CAMBERON) desarrollada por el Consejo de Investigaciones Nacionales de Canadá. Este catalizador tiene grandes ventajas, ya que puede reactivarse y en una contaminación su actividad catalítica no se ve afectada.

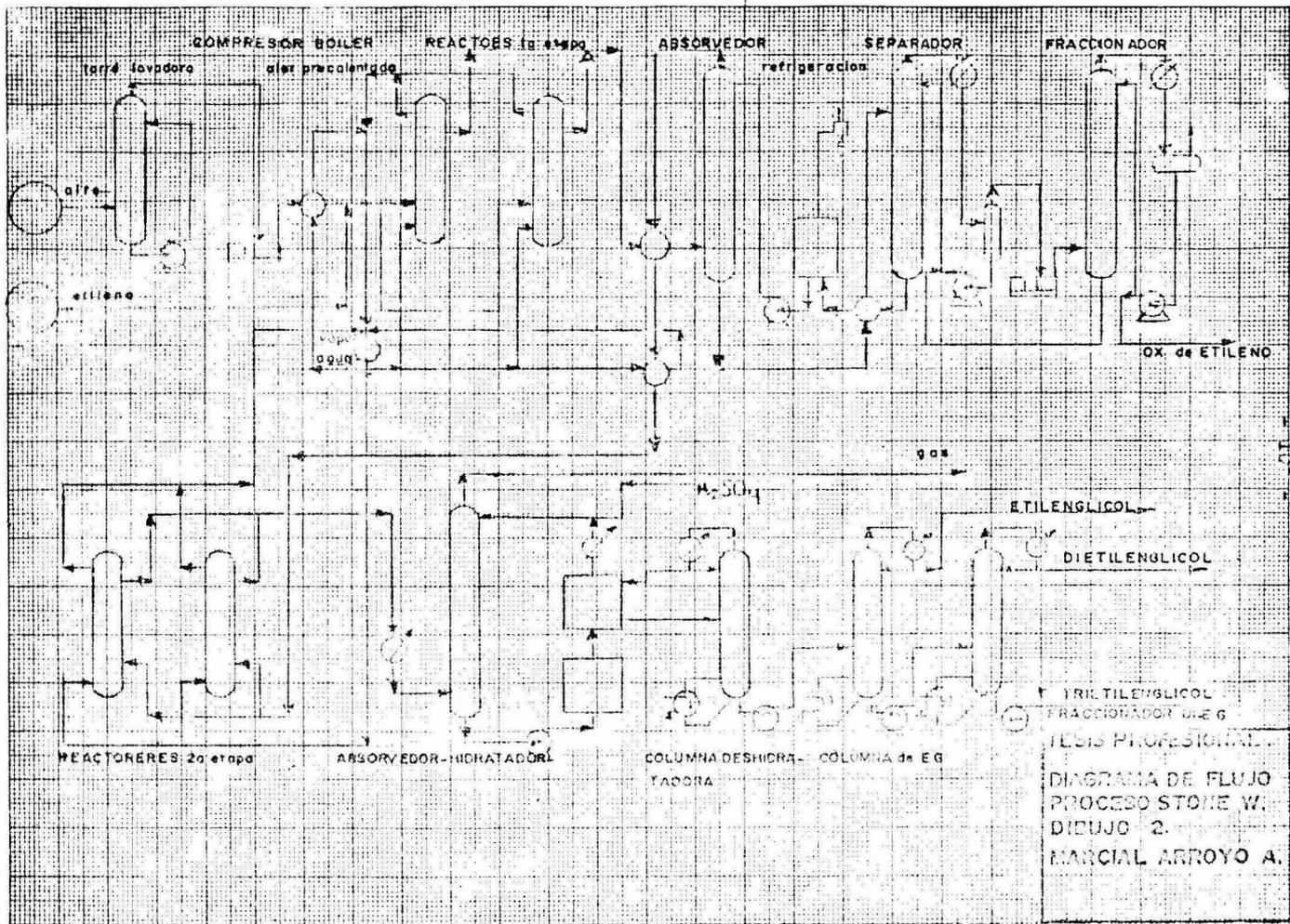
Condiciones de operación.- La primera etapa de reactores opera a una temperatura alrededor de 500°C y la segunda cerca de 525°C.

Rendimiento.- Por lo general todas las conversiones de etileno

a óxido de etileno son de más o menos un 63% con una conversión total del etileno de 95%.

La producción de glicoles depende de la conversión a glicoles que así se deseé.

Estado Comercial.- Este proceso se evaluó en una planta piloto y los factores designados se han establecido por la planta comercial.



3.- PROCESO: JAPAN CATALYTIC CHEMICAL IND. CO., LTD.

Aplicación.- Proceso para la fabricación de óxido de etileno, <sup>P.E.G.</sup> y glicoles.

Carga.- Etileno y aire.

Productos.- Óxido de etileno puro, etilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol.

Descripción.- El óxido de etileno se produce por la oxidación de la fase vapor del etileno con aire, en presencia de un catalizador de plata; la parte principal de la reacción es la combustión completa del etileno, la cual es mucho mas exotérmica que la primera fase de combustión. Para tener éxito en este proceso es necesario controlar la temperatura de la reacción, y el calor de reacción se transfiere por conducción a un enfriador, produciendo así vapor.

La reacción se lleva a cabo en dos fases; a) el reactor de conversión del etileno se mantiene relativamente en orden bajo, - para obtener una alta selectividad del etileno a óxido de etileno, se necesita recircular una purga de gas para evitar la - acumulación de gases inertes como  $N_2$  y  $CO_2$ . b) el etileno en - el flujo de purga se oxida. La recirculación se hace también - en el segundo paso para obtener la máxima utilización del etileno. El óxido de etileno como producto gaseoso es absorbido - por agua a baja presión, la solución acuosa de óxido de etileno se alimenta a un fraccionador cuyo destilado se carga a un separador de eolas livianas donde los gases ligeros como el  $CO_2$

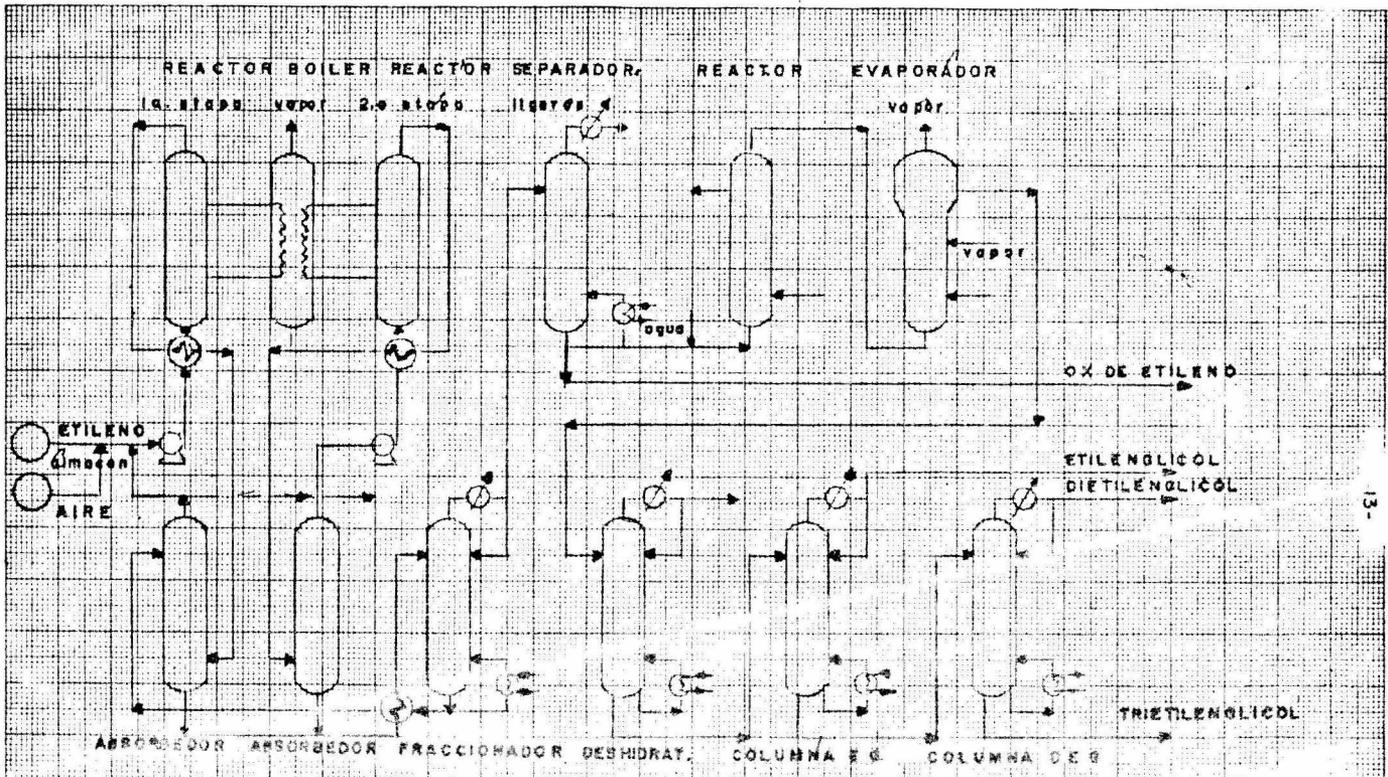
y  $N_2$  se separan para obtener el producto final de óxido de etileno.

La catálisis es duradera y la utilidad del costo puede mantenerse muy por debajo, por su eficiencia, utilizando calor, presión y energía del gas de reacción.

El etilenglicol puede fabricarse bajo proceso continuo por hidratación de óxido de etileno. El di y trietilenglicol se producen simultáneamente. La distribución de los productos puede ser variada, por cambios de las condiciones de reacción, resultando una solución acuosa que se hidrata y destila a baja presión para producir los distintos glicoles.

Rendimiento.- La producción de óxido de etileno es arriba del 100% a partir de etileno, la producción de glicoles por hidratación del óxido de etileno es casi completa. ]

Instalaciones Comerciales.- Se producen 52,000 tons/año de óxido de etileno de una planta en operación por la Japan Catalytic Chemical en Kawasaki; y 60,000 tons/año bajo construcción en Kassar URSS.



TESIS PROFESIONAL  
 DIAGRAMA FLUJO  
 PROCESO JAPAN C  
 DIBUJO 3  
 MARCIAL ARROYO

#### 4.- PROCESO: SNAM PROGETTI

Aplicación.- Proceso para la fabricación de óxido de etileno y glicoles de etileno usando aire u oxígeno como agente oxidante.

Descripción.- El etileno en la fase de vapor es convertido a óxido de etileno en presencia de un catalizador de plata, la reacción es altamente exotérmica y el calor de reacción se elimina por circulación en el reactor, de un líquido enfriador (elemento refrigerante) para asegurar un control de temperatura a través de la reacción; este calor de reacción se usa para producir vapor con una presión media.

La corriente que sale del reactor se conduce a un absorbedor donde el óxido de etileno se separa de la corriente de gases por medio de agua. La mayoría de los gases sin absorber son recirculados directamente al reactor, o alimentado al sistema secundario del proceso si se usa aire.

La corriente de agua saturada de óxido de etileno fluye a un separador donde el óxido de etileno es recuperado. El agua restante es enfriada y otra vez recirculada al absorbedor. La corriente que sale del separador se alimenta al último fraccionador seguida por un refinador para obtener el óxido de etileno de la pureza deseada.

Para producir glicoles, el óxido de etileno se conduce directamente al reactor de glicoles con el agua requerida. La corriente del reactor se alimenta a un separador y un sistema de puri-

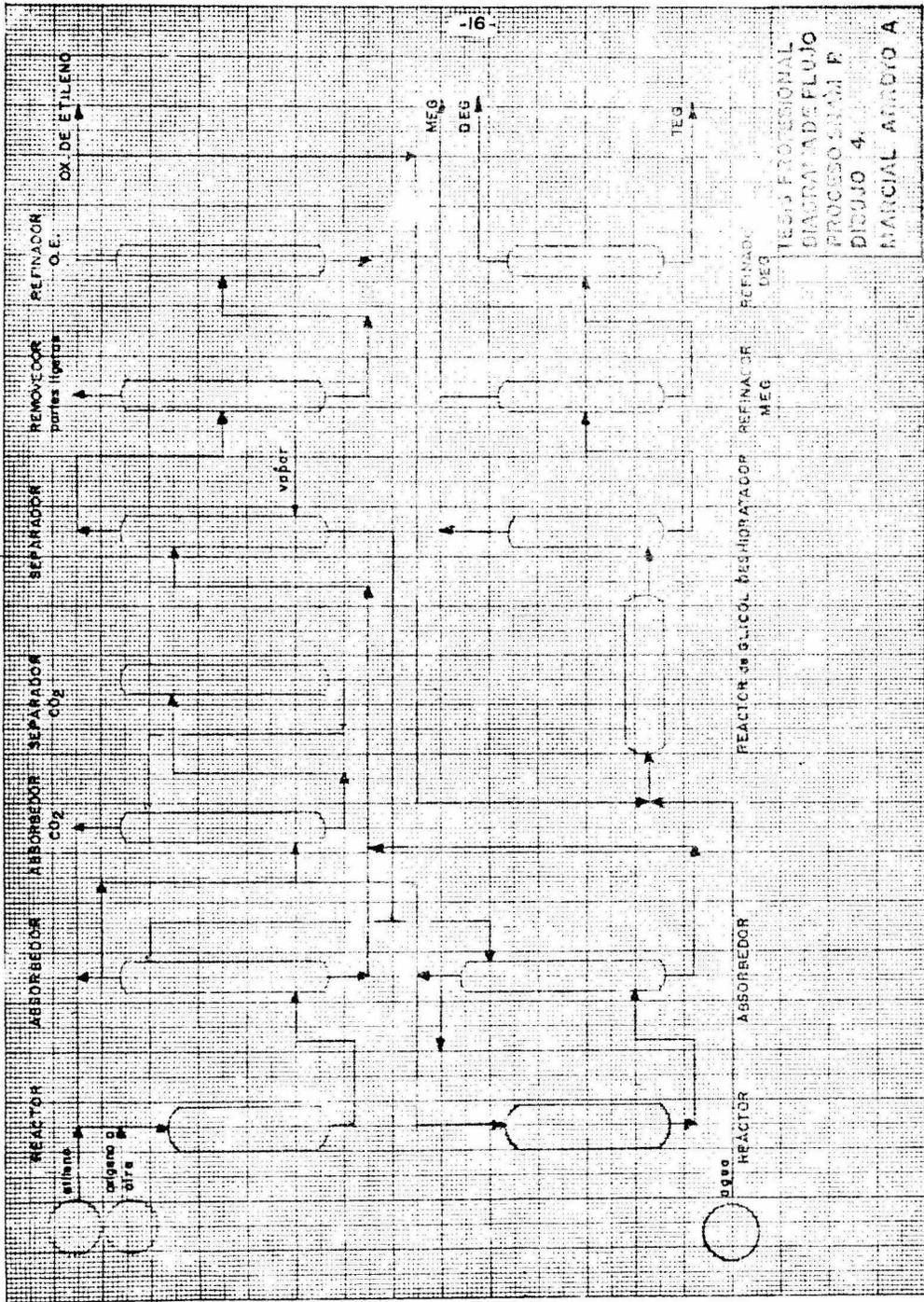
ficación para producir mono-di y trietilen glicoles.

El diseño del equipo para cada planta nueva se optimiza para -  
dar productos de bajo costo con las condiciones específicas de  
cada planta.

Snam Progetti construyó dos fabricas usando el procedimiento -  
de aire; algunas otras usando  $O_2$  se encuentran en al etapa de  
diseño.

Los siguientes datos se aplican a una tonelada de óxido de eti  
leno basada en el proceso de oxígeno.

etileno, ton	0.91
oxígeno, ton	1.2
electricidad, kwh	470
agua alimentada, $m^3$	5
agua enfriada, $m^3$	240
vapor recobrado, ton	2.3



TESIS PROFESIONAL  
 DIAGRAMA DE FLUJO  
 PROCESO EN AM F  
 DISEÑO 4.  
 MANCIAN ARROYO A

## 11.- HIDROGENACION DE ACIDO GLICOLICO.

Otro metodo industrial para producir etilenglicol se basa en la reaccion de formaldehido con una mezcla de monóxido de carbono y agua a presión, a temperaturas elevadas, para producir ácido glicólico, esterificandose con metanol o propanol para formar los glicolatos alquílicos correspondientes, luego se hidrogenan para transformarlos en glicol en presencia de un catalizador de óxido de cobre y óxido de magnesio a temperaturas comprendidas entre 125° y 325° C y presión superior a loo - atmosferas. El etilenglicol se recupera de la mezcla de reaccion por destilación fraccionada.

Actualmente este método lo explota la Dupont.

### REACCIONES:



el ácido se convierte al ester



y el ester se hidrogena a etilenglicol y metanol.



### III, PROCESO: HALCON

Halcon a hecho el mas notable desarrollo en la fabrica -  
ción de etilenglicol.

El etilenglicol se obtiene por oxidación de etileno en una -  
solución de ácido acético, con un catalizador compuesto de óxi  
do de telurio y un compuesto de bromo.

Descripción.- Aparentemente la etapa inicial es la bromación  
de la olefina, seguida por el desplazamiento del ácido acético  
para producir diacetato de etileno, probablemente se obtenga -  
tambien el monoacetato. El ión bromo desplazado se puede reoxi  
dar a  $Br_2$  por la acción del telurio que actúa como agente oxi  
dante, de la misma manera el oxígeno puede funcionar como reo  
xidante del telurio reducido.

En un sistema semejante Halcon tambien empleó Iodo en combina  
ción con manganeso.

Para más detalles de este proceso ver el capítulo de innovacio  
nes tecnológicas.

**CAPITULO TERCEPO: FACTORES LIMITANTES**

### CAPITULO TERCERO: FACTORES LIMITANTES

En el presente capítulo se presentan los factores intrínsecos de cada proceso y los factores que son generales a todos ellos.

- A).- Composición del catalizador
- B).- Temperatura de operación
- C).- Presión de operación
- D).- Composición de la alimentación
- E).- Tipo de reactor

A: Después de una incesante investigación del Consejo de Investigaciones Nacionales, Canadá logró desarrollar el catalizador adecuado para la oxidación de etileno a óxido de etileno, que se aprovecha con un proceso adicional, para la fabricación de etilenglicol, la catalización se lleva a cabo con plata catalítica (CAMBRON) y fué terminado en esta década; con este descubrimiento se resolvieron muchos problemas, como son; capacidad de ser reactivado, de no sufrir ningún daño si hay una interrupción repentina de la operación, o una contaminación. Este catalizador solo se utiliza en los siguientes procesos, - que involucren oxidación con aire u oxígeno del etileno - (CAP. SEG. ).

Dupont utiliza un catalizador de óxido de cobre y óxido de magnesio.

Halcon lleva a cabo su catalización con óxido de telurio y un compuesto de bromo.

Teijin, el proceso Teijin puede hacerse catalítico con referencia  $Ti^{+3}$  por adición de  $Fe^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$  y  $O_2$ .

Walker y Pruett de Union Carbide presentó el más imaginativo catalizador de radio, actualmente acetoniil acetato dicarbonil radio.

Otro trabajo presentado por la Dupont, similar al de Union Carbide empleó acetato de cobalto.

B: La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción y el espacio velocidad son dos factores que estas íntimamente ligados, ya que para un espacio velocidad dado se tiene una temperatura óptima.

La producción de etilenglicol para ciertas condiciones pasa por un máximo definido cuando la temperatura se incrementa. A otras temperaturas de nivel inferior la conversión es lenta e incompleta, en el tiempo de contacto asignado.

El rango de operación, con respecto a la temperatura depende también de otras variables, como son; la composición del catalizador, la edad del mismo, la relación aire-hidrocarburo y el espacio velocidad.

Sintetizando, la temperatura de reacción debe incrementarse conforme aumenta el espacio velocidad, ya que el tiempo de contacto decrese, y para poder mantener la misma producción debe aumentarse la temperatura.

En general, para las composiciones del catalizador el rango de temperatura se localiza entre 400 y 425°C .

D.- EFECTOS DE LA COMPOSICION DE LA ALIMENTACION, algunos estudios demuestran que la composición de la alimentación

es un factor importante para los procesos y su operación. Estos estudios se basan en el análisis del reactor de etilenglicol, por lo cual se hará un comentario de dicho análisis.

La preparación de etilenglicol por hidrólisis de la fase líquida del óxido de etileno, puede dar reacciones secundarias, las cuales convierten algo del etilenglicol a una serie de poliglicoles, así es que tendremos un rendimiento más favorable si se considera lo siguiente; si la reacción se lleva a cabo en una columna de destilación la cual serviría para separar el etilenglicol cuando se forme, sin embargo, algunas pruebas demostraron que el reactor tipo columna no es tan bueno como el reactor de flujo para obtener altos rendimientos de etilenglicol.

Se debe de considerar que la constante de velocidad de los productos de reacción se encuentra intimamente ligada con los rendimientos que se puedan obtener, de tal manera, para una selectividad y una constante de velocidad se obtendrán las curvas para cada reactor en consideración; las figuras 1 y 2 lo muestran.

Las reacciones generales para este estudio son:



Las constantes de velocidad estudiadas son 0.0001 y 0.0003

C.- Otro de los factores importantes es la presión de la cual depende mucho la eficiencia del reactor o reactores, que intervengan en el proceso, la presión se encuentra íntimamente ligada con la temperatura por lo que debe considerarse también el diseño del reactor; cada uno de los procesos operan a una presión determinada de acuerdo a las características de cada uno de ellos.

E: Complementando lo dicho en el punto C, los reactores usados en la reacción para obtener el etilenglicol son:

Reactor columna.

Reactor flujo tapón.

Reactor tanque con agitador.

Estos reactores produjeron diferentes resultados para diferentes concentraciones de la alimentación, estos resultados se encuentran recopilados en las figuras 1, 2 y 3 de las cuales concluimos, que de los tres reactores, el que da mejores selectividades es el reactor de flujo tapón y es el que presenta una solución a los problemas surgidos con los demás tipos de reactores. La constante de velocidad de los productos de reacción está en relación directa con este tipo de reactor para producir los mas altos rendimientos.

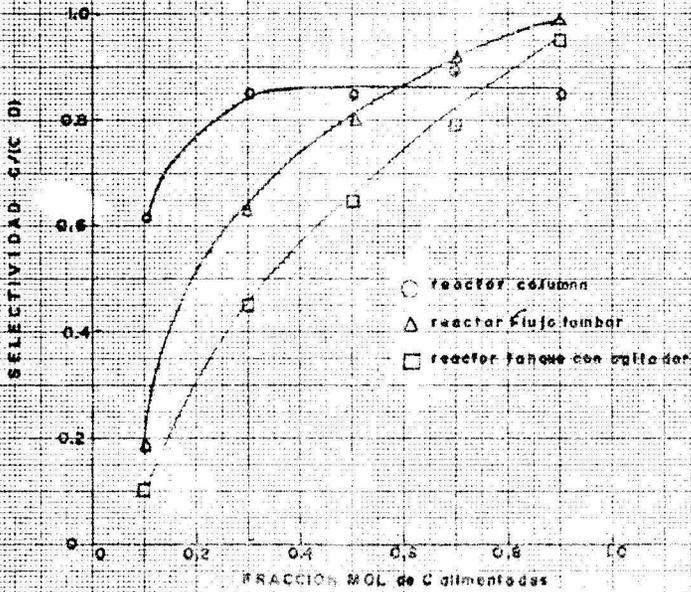


FIG. 4. Efectividad para  $N_2 = 0.8001$

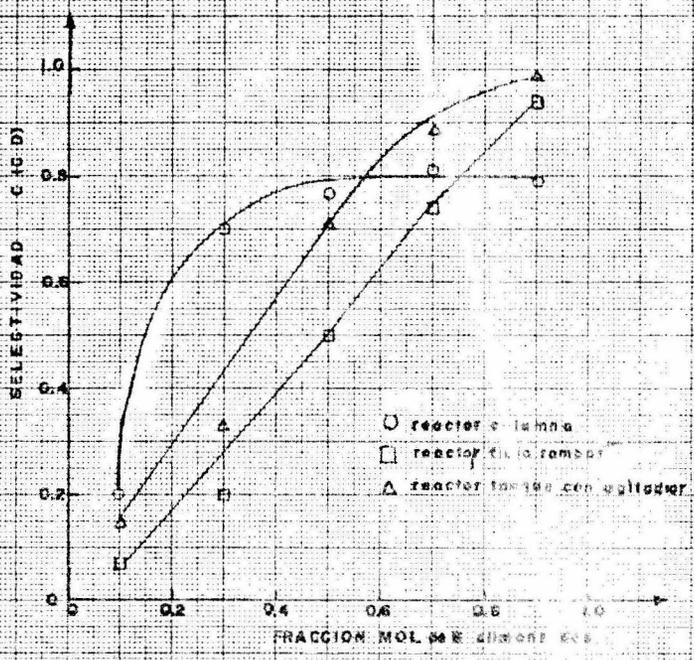


Fig. 2 selectividad pura  $k_1 \times 10^{-3}$

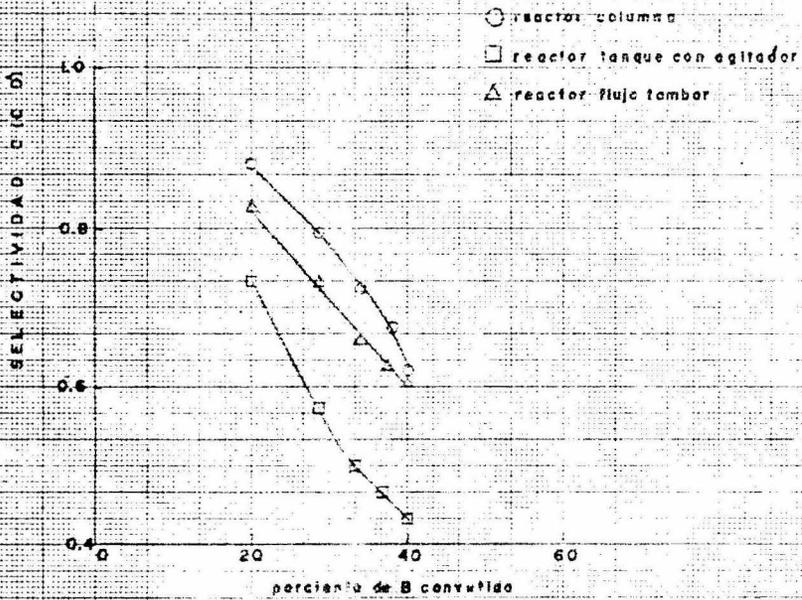
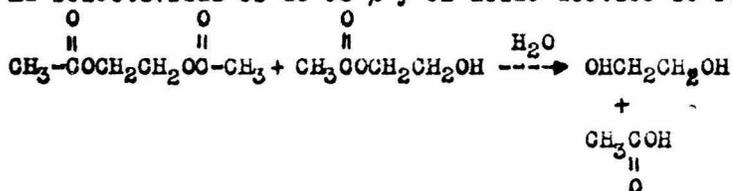


FIG. 3.- EL reactor tipo columna da una mejor selectividad para una composición de la alimentación del 50%, sin embargo - esta composición no es la óptima.

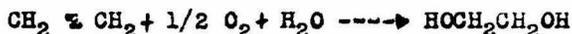
**CAPITULO CUARTO: INNOVACIONES TECNOLOGICAS**



Actualmente este producto es una mezcla de diacetato de etilenglicol (60 %), monoacetato de etileno (35.5 %) y etilenglicol (4.5 %). La selectividad total de mono y diacetatos de glicol es de 97 a 60 % de conversión de etileno. La hidrólisis de etilenglicol ocurre a 107-130°C bajo una presión de 1.2 atmósferas. La selectividad es de 95 % y el ácido acético se refluja.



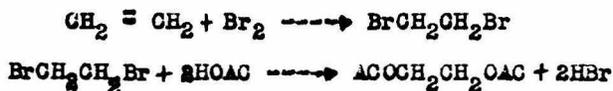
La reacción neta puede expresarse de la manera siguiente:

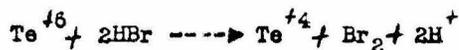


La reacción puede acelerarse con la presencia de un gas inerte como el etano, que se utiliza también para guardar la seguridad del sistema cuando se ve incrementada la presión parcial del oxígeno.

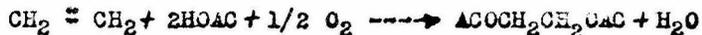
El concepto Halcon es simple, aparentemente la etapa inicial es la bromación de la olefina seguida por el desplazamiento del ácido acético para obtener el diacetato de etileno; el ión bromo desplazado puede ser reoxidado a bromo molecular por la acción del telurio, como agente oxidante. De la misma manera el oxígeno puede funcionar como reoxidante del telurio reducido.

Por lo tanto:

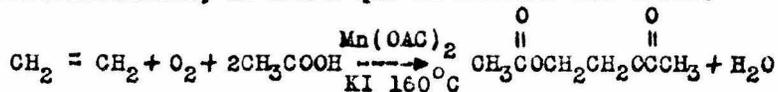




NETO:



En un sistema semejante Halcon empleó como agente oxidante Iodo en combinación con manganeso. El esquema del proceso es en otras circunstancias, el mismo que el sistema con bromo.

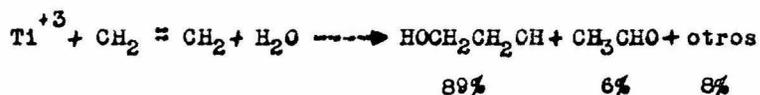


Halcon obtiene una producción total de 95 % de etilenglicol comparado con el 67% obtenido por hidratación de óxido de etileno. Bajo estas condiciones el costo de producción sería de - 0.1 pesos por kilogramo, teniendo una capacidad de 225 10<sup>6</sup> kg. por año; en comparación con el etilenglicol producido por - hidratación del óxido de etileno, con un rendimiento del 67%, tendría un costo de 0.13 pesos por kilogramo.

Teijin introdujo una técnica para facilitar la producción de etilenglicol en una simple etapa, teniendo como intermedio la clorhidrina correspondiente.

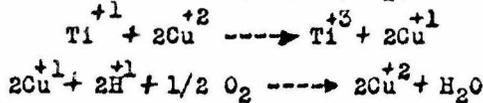
El etileno se alimenta a un reactor a presión (73 kg/cm<sup>2</sup>, 160<sup>o</sup> conteniendo trihidróxido de titanio y una solución acuosa de - ácido clorhídrico 0.6N, produciendo etilenglicol al 89% de selectividad.

REACCION



Este proceso puede considerarse catalítico con referencia al -

Ti<sup>+3</sup> por la adición de Fe<sup>+3</sup>, Cu<sup>+2</sup> y O<sub>2</sub>, es decir:



A temperaturas de reacción bajas (60°C) la clorhidrina se obtiene como intermediario.

Aunque los rendimientos son levemente más bajos que los obtenidos por la Halcon, la ruta Teijin tiene una ciencia muy simple ya que puede obtener etilenglicol directamente.

Walker y pruettt de Union Carbide han sugerido la más imaginativa innovación. Considerando de gran interes el Gasificador de Hulla como una fuente futura de aceite; la reacción se desarrolla a muy altas presiones (3400 atm) en presencia de tetrahidrofurano usado como solvente, y temperaturas de 190-230°C con un catalizador de radio, actualmente Acetonil Acetonato - Dicarbonil Radio, bajo estas condiciones, una mezcla equimolecular de monóxido de carbono e hidrógeno son convertidos a etilenglicol, obteniendose como subproductos propilenglicol y glicerol.

#### REACCION



para 64% de los productos oxigenados los glicoles mencionados tienen una distribución de porcentaje en peso detallada como sigue:

etilenglicol	76.5
propilenglicol	11.75
glicerol	11.75

Otros subproductos son: metanol, formato de metilo y agua.

El trabajo descrito anteriormente es similar a otro que presentó la Dupont, quien empleó acetato de cobalto en lugar de radio, bajo condiciones idénticas de reacción; los productos obtenidos son principalmente:

acetatos

esteres de etilenglicol

glicerol

Actualmente la Dupont opera una planta de etilenglicol en Belle, W.Va., la cual se basa en la síntesis de gases, derivados de los materiales; óxido de carbono y formaldehído.

Por lo tanto, las opciones para obtener etilenglicol se sintetizan en el cuadro siguiente: Figura 4.

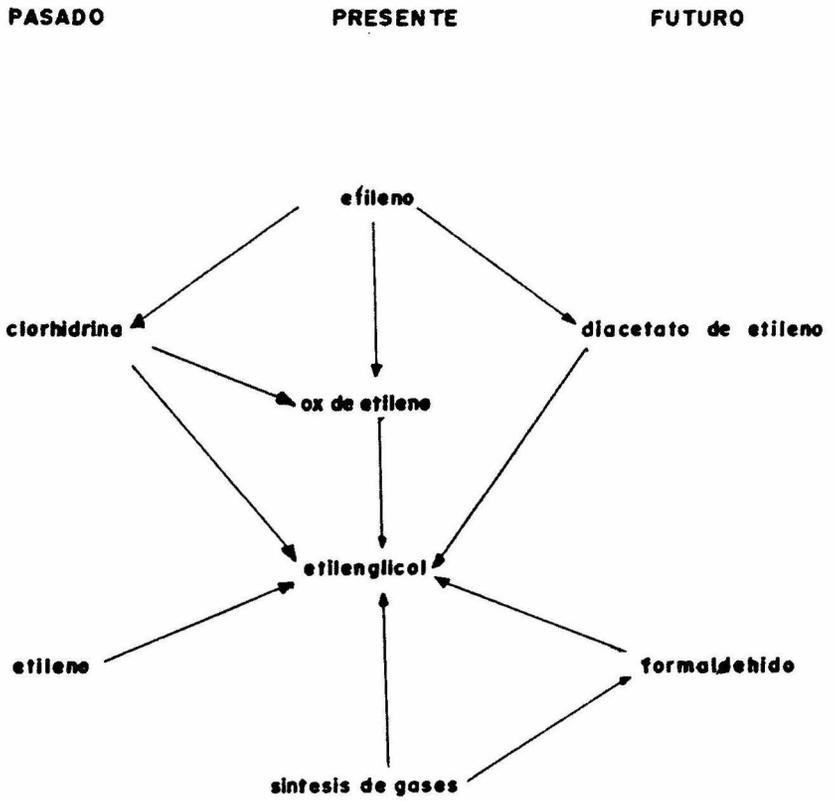


fig. 4 distintos metodos para obtener etilenglicol

**CAPITULO QUINTO: COSTO Y PRODUCCION MUNDIAL**

## CAPITULO QUINTO: COSTOS Y PRODUCCION MUNDIAL

En el presente capítulo se hará un breve estudio del costo y producción de etilenglicol, para lo cual se presenta una gráfica de comparación entre el proceso Halcon y el de óxido de etileno (porcentaje en mol producido vs costo de producción)

Para relacionar el costo como función del tamaño o capacidad se encuentra frecuentemente que el costo varía como una función de aquellos en la forma.

$$C = bs^a$$

en donde:

C es el costo

s volumen o capacidad

a constante

b constante

Hill propone un método rápido para la evaluación de plantas petroquímicas con una precisión de más o menos 25%, en el cual teniendo a la vista el diagrama de flujo, se cuenta una unidad por cada; columna, reactor, evaporador, ventilador, etc fabricados de acero comun y corriente; se cuentan dos unidades por cada uno hecho de acero inoxidable y el resultado de la suma se multiplica por 375,000 pesos. Por último con el índice de otro año se obtiene el costo del equipo instalado para el año que se desee. Solo se consideran piezas mayores.

$$C_e = N_o \cdot 375,000 \frac{I}{185} \left(\frac{Q_x}{107}\right)^{0.6}$$

en donde:

C<sub>e</sub> es el costo del equipo instalado

No número de Hill

I índice el año para el cual se hará la estimación

Qx capacidad de la planta deseada

#### ANALISIS DE COSTOS

Costo de producción. Costo de producción, manufactura o - fabricación es aquel que aparece para elaborar un producto dado. Cuando se especifica llamandolo costo total de producción y ventas, es aquel que comprende todos los costos que acompañan directa o indirectamente el procesado de la materia prima hasta tener el producto terminado, considerando la colocación del producto a manos del consumidor; el nombre más adecuado es el de gastos generales.

Para el primero de estos se considerará:

a) Materia Prima. Se debe tener en cuenta el costo de :

etileno

oxígeno

agua

vapor

energía eléctrica

b) Mano de Obra. La directa es de 2.7 horas-hombre por tonelada de etilenglicol a 8 pesos/hora.

c) Supervisión. Se considera como el 13.2 % de la mano de obra el mantenimiento se toma como el 0.7% de la inversión del capital fijo por tonelada producida.

d) Suministro de Planta. Se carga a razón de 15% del mantenimiento.

e) Patentes y Regalías. Se considera el 25% del precio de venta por tonelada.

Eso es por lo que respecta al costo directo de producción o manufactura; en relación con el costo indirecto en la producción de una tonelada de etilenglicol tenemos.

Costos Indirectos.

a) Prestaciones. Se toman como el 20% de la mano de obra.

b) Gastos generales de la planta. Se toman como el 75% de la mano de obra.

c) Empaque y Embarque. Se toman como el 2% del costo directo de producción; este último renglón no entra en muchos estudios preliminares económicos debido a su variación tan amplia, ya que en la práctica de las operaciones de distribución y venta pueden llegar a valores más elevados que el fijado.

Costos Fijos de producción. Son aquellos formados por la depreciación, impuestos, seguros y se cargan como porcentaje de la inversión fija dividiendola entre la producción anual.

Gastos Generales. Son aquellos provocados por otras acciones de la compañía que no son los de producción; esto incluye el costo de administración, ventas e investigación.

Gastos de Administración. Son los pertenecientes a sueldos de administración, cuotas legales y cargos de auditoría, en que incurre la administración global en todas las fases de la empresa.

Para estimaciones se consideran del 3 al 6% del costo de producción.

Gastos generales de Ventas. Estos varían considerablemente y dependen del tipo de producto y comprenden; método de dis

tribución y venta, mercado y grado de publicidad. Como el producto es conocido y de uso eminentemente industrial, puede tomarse el 5% del costo de producción.

Gastos de Investigación. En México no son muy altos estos gastos y en el caso del etilenglicol por ser producto petroquímico puede considerarse el 3% del costo de producción.

#### RENTABILIDAD

Uno de los métodos más usados para conocer las ganancias de una empresa nueva es lo que se conoce como rentabilidad o retorno de la inversión; esto es el paso a que las utilidades devolvan la inversión hecha.

$$R = \frac{U(Qx)100}{F}$$

en donde:

R es la rentabilidad

Qx capacidad anual de la planta

F inversión del capital fijo

U utilidades por unidad de producto o sea la diferencia entre las ventas anuales y el costo de producción.

#### TIEMPO DE RETORNO

Es un método muy usado para evaluar un proyecto, puede definirse como un cierto número de años necesarios para que el capital invertido sea devuelto por las utilidades; es entonces el tiempo que pasará antes de recibir ganancias sobre una inversión inicial.

$$T = \frac{F}{UQx - 0.1F}$$

ver figura 5.

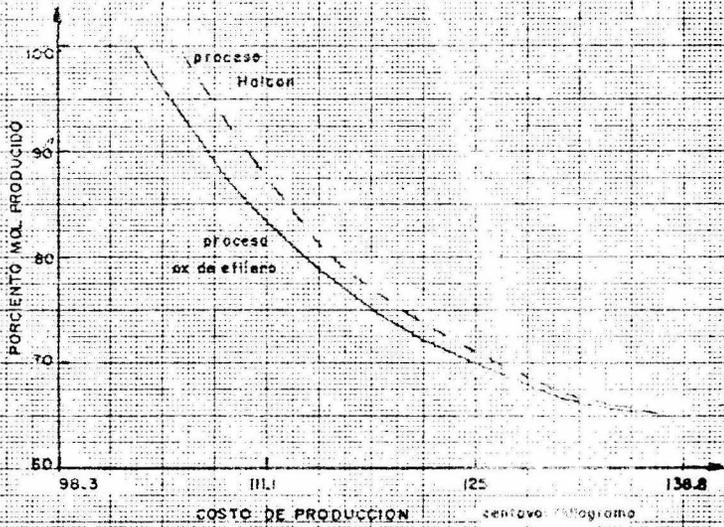


FIG. 5. COMPARACION ECONOMICA EN LOS PROCESOS DE ETILEN GLICOL

PAISES PRODUCTORES DE ETILENGLICOL

COMPANIA	LOCALIZACION	FECHA DE CONSTRUCCION.
U. Carbide	Montreal, Can.	1974
	Panuelas., P.R.	1975
Prov. Flock	Polonia	1971
Prov. Pisteli	Rumania	1973
Basf	Bélgica	1970
	Ludwgshafen, Al.	
Calcasieu	Lake Charles, Tex.	1970
Celanese	Clear Lake, Tex.	
Dow Chem.	Plaquemine, La.	
Ind. Der.del		
Etileno	Puebla, Mex.	1969
Northern Petroch.	Joliet, Ill.	1969

CAPITULO SEXTO: CONCLUSIONES

## CAPITULO SEXTO: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El etilenglicol, cuya fórmula condensada es  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ . - Su consistencia de un jarabe claro, de sabor dulce y alcohólico a la vez; compuesto totalmente polar.

El etilenglicol es el más simple y el más importante de los glicoles, debido a sus grandes aplicaciones que por sus resultados tiene.

La aplicación más importante es la propiedad para hacer bajar el punto de congelación; esto es, como anticongelante de tipo permanente.

Como se vió durante la exposición del tema presente, los métodos de obtención de etilenglicol son los siguientes.

A partir de :

la clorhídrica de etileno.

etileno.

óxido de etileno.

síntesis de gases.

dihaluros o diacetatos de etileno.

descomposición e hidrogenación de azúcares.

formaldehído y monóxido de carbono.

Considerando la gran importancia de este compuesto puede verse que los métodos de obtención son realmente pocos para satisfacer la gran demanda mundial, sin embargo se a logrado buen éxito en cambios sustanciales en algunos de los métodos de obtención, logrando tiempos de operación más cortos, mejores -

eficiencias en equipo y producto terminado; consecuentemente - una economía en todo el proceso.

Actualmente los métodos de obtención más explotados son, a par - tir de la reacción formaldehído - monóxido de carbono y del - óxido de etileno.

La fabricación de etilenglicol por hidratación del óxido de etileno se lleva a cabo principalmente en un reactor de gli - col que opera a una temperatura de 180 a 200°C y presión de 20 a 40 atmósferas, resultando una solución acuosa que se des -- hidrata y destila a presión reducida en distintas columnas.

La Dupont para producir etilenglicol emplea formaldehído con una mezcla de monóxido de carbono y agua a presión para for -- mar el ácido glicólico, que se esterifica con metanol o propa -- nol para formar los glicolatos alquílicos, pasandoles una -- corriente de hidrógeno para transformarlos en glicol con un - catalizador de óxido de cobre y óxido de magnesio.

Condiciones de operación; temperaturas comprendidas entre 125 y 325°C y presión superior a 100 atmósferas.

La Halcon obtiene el etilenglicol por oxidación de etileno en una solución de ácido acético; obteniendo directamente un com -- puesto de etilenglicol, mono y diacetatos, que se hidrolizan - para obtener etilenglicol y ácido acético. La Halcon introdujo el catalizador de óxido de telurio con un compuesto de bromo, también empleó Iodo en combinación con manganeso como agente - oxidante.

Teijin introdujo una técnica para facilitar la elaboración de etilenglicol, haciendolo en una simple etapa, a partir de etileno, este se alimenta a un reactor que contiene trihidróxido de titanio en solución acuosa de ácido clorhídrico 0.6N; produciendo etilenglicol al 89% de selectividad .

Condiciones de Operación. El reactor opera a una presión de 73 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 160°C.

Aunque los rendimientos de Teijin son un poco más bajos que los de la Halcon, este proceso tiene la ventaja de producir etilenglicol directamente.

Union Carbide a sugerido la más imaginativa innovación; considerando de gran interés el gasificador de hulla; la reacción se desarrolla a muy altas presiones en presencia de tetrahydrofurano, usado como solvente, con un catalizador de radio, cuyo nombre genérico es, Acetonil Acetonato Dicarbonil Radio. Bajo estas condiciones, una mezcla equimolecular de monóxido de carbono e hidrógeno se convierten a etilenglicol obteniendo como subproductos propilenglicol (que también es altamente usado en la industria) y glicerol; otros subproductos son: metanol, formato de metilo y agua.

Comparando cada uno de estos procesos con el de hidratación del óxido de etileno representan considerables ventajas con respecto a este, por obtenerse mejores rendimientos, tiempos de operación más cortos, equipo menos sofisticado y por lo consiguiente una economía mejor.

## RECOMENDACIONES

Para las conclusiones anteriores se recomienda;

En caso de un aumento en la demanda de etilenglicol en el mercado extranjero y nacional.

a).- Considerar que en México nunca a sido satisfecha la demanda nacional por lo que es urgente y necesario la ampliación o la construcción de nuevas plantas.

b).- Un estudio minucioso de las materias primas existentes y una elección perfecta de ellas para elegir el proceso a seguir

c).- Por las características propias del país es recomendable adoptar una tecnología suficientemente avanzada y flexible a cambios para aprovechar los numerosos recursos naturales existentes.

A P E N D I C E

Generalidades.

Los glicoles son compuestos de hidrocarburos de la serie forménica que se forman por sustitución de dos átomos de hidrógeno por el grupo hidroxilo (OH), estos corresponden a la fórmula general  $C_nH_{2n}(OH)_2$ . Los grupos hidroxílicos de las moléculas de los glicoles están siempre unidos a dos átomos de carbonos diferentes, ya que no pueden existir glicoles que tengan los dos grupos unidos a un mismo átomo de carbono y solo existen en forma de sus derivados alquílicos, estos compuestos reciben el nombre de acetales.

Los glicoles, según la posición de los grupos hidroxílicos pueden ser:

primarios-primarios

primarios-secundarios

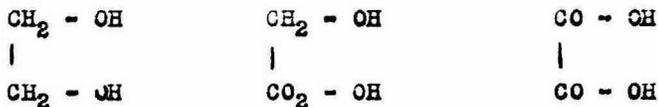
primarios-terciarios

secundarios-secundarios

secundarios-terciarios

terciarios-terciarios.

El glicol dos veces primario (etilenglicol) producen por oxidación un ácido monobásico y diatómico.



El etilenglicol recibe también los nombres de etanoidol y/o glicoletilénico.

El etilenglicol (1,2-etanoidol, glicol), cuya formula condensada es  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ , su peso molecular de 62.07; es el más sencillo y el más importante de los glicoles. Fue obtenido por primera vez en 1859 por Wurtz, quien saponificó diacetato de etilenglicol con hidróxido de potasio, tres años después preparó etilenglicol por hidratación del óxido de etileno. Este glicol no adquiriría importancia comercial hasta que por 1925 fue fabricado en gran escala partiendo del óxido de etileno y pasando por la clorhidrina de etileno como compuesto intermedio.

**Propiedades Químicas.**

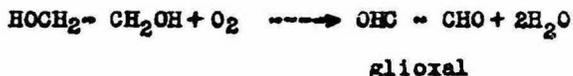
a).- El etilenglicol reacciona con los ácidos para obtener dióxano, que aunque se usa poco en la industria tiene algunas propiedades como solvente.

b).- Con los aldehídos en presencia de un ácido se obtienen acetales cíclicos, conocidos como dioxalanes.



el cual se aplica como solvente e intermediario químico.

c).- Se oxida en presencia de un catalizador para obtener glicoxales.



d).- En especial el etilenglicol reacciona con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrados a una temperatura de 0-20°C para obtener etilenglicol dinitrado, el cual se usa comúnmente en explosivos en combinación con trinitro glicerol-

(dinamita).

**Propiedades Físicas.**

El etilenglicol es un líquido incoloro que apenas tiene olor, de consistencia de jarabe claro y de sabor dulce y alcohólico a la vez. se disuelve en el agua y el alcohol a la vez en todas proporciones, es menos soluble en eter.

A continuación se presenta una lista de las características y propiedades del etilenglicol.

Formula condensada	$C_2H_6O_2$
Peso molecular	62.0
Punto de fusión ( $^{\circ}C$ )	- 13 a 8.6
Punto de ebullición	195.7
Indice de refractividad ( $20^{\circ}C$ )	1.43
Temperatura de autoignición ( $^{\circ}C$ )	413 a 775
Calor de combustión ( cal/mol )	- 284.4 @ $25^{\circ}C$
Calor de formación ( cal/mol )	- 108.5 "
Entropía (liq) (cal/mol $^{\circ}K$ )	39.9 "
Energía libre de formación (kcal/mol)	- 77.2
Densidad a $0^{\circ}C$	1,125
Gravedad especifica	1.2
Temperatura $^{\circ}C$	Presión de vapor mmhg
53	1.0
79.7	5.0
92.1	10.0
105.8	20.8
120.0	40.0

129	60
141.8	100
158.5	200
178.5	400
197.3	760
Calor de vaporización (cal/mol)	191.1
Calor específico (cal/mol°C)	0.0011 @ -40°C
Viscosidad latm., 10°C (cps)	34
Conductividad térmica (btu/hrft <sup>2</sup> °F/ft)	0.153 @ 0°C

#### Usos.

La propiedad del etilenglicol para hacer bajar el punto de congelación es la base de su aplicación más importante, esto es; como anticongelante no volátil de tipo permanente, esta cualidad se usa también en los sistemas de regaderas contra incendios, en los edificios que no tienen calefacción y en lugar de las soluciones de sal en los sistemas de intercambio de calor, cuando la corrosión es un factor importante, es también un ingrediente de las composiciones que se usan para impedir la acumulación de hielo sobre las alas de los aeroplanos y se incorpora en algunos productos que contienen agua como las pinturas de emulsiones asfálticas, para impedir que se deshaga la emulsión al congelarse el agua.

La segunda aplicación del etilenglicol en importancia es como compuesto intermedio en la producción de dinitrato de etilenglicol para su uso en dinamitas de punto de congelación bajo.

Tambien se usa como refrigerante de alta temperatura como en -  
motores de aeroplanos, tubos de rayos x, ametralladoras y tan-  
ques del ejército. El uso del etilenglicol permite operar a -  
temperaturas mas altas que cuando se emplea agua como liquido -  
refrigerante, reduciendose así el tamaño de los radiadores y -  
consecuentemente los motores son más ligeros. El etilenglicol  
de la calidad especial para refrigerante como el de la calidad  
anticongelante, contienen inhibidores de la corrosión que por  
lo general son compuestos nitrogenados.

Las soluciones de ácido bórico o de boratos de etilenglicol se  
usan mucho para formar el electrolito de los condensadores -  
electrolíticos, empleados en los receptores de radio muy peque-  
ños, en los motores de inducción, en el equipo de radar y o--  
tros aparatos electrónicos. El etilenglicol es el diluyente --  
empleado en muchos tipos de frenos hidráulicos y en los liqui-  
dos de los amortiguadores de automóviles, es tambien un compo-  
nente de los líquidos hidráulicos no inflamables con base acu-  
sa llamados hidrosolubles (lubricantes hidráulicos).

El etilenglicol es un suavizador del celofán y un estabilizador  
en la espuma de aire con base líquida de soja, usada para ex-  
tinguir los incendios de petróleo y sustancias químicas. Es la  
materia prima principal en la producción comercial de glioxal-  
y en la producción de resinas alquílicas del tipo de ester no  
saturado. Es un componente de las formulas para eliminar el --  
carbon y limpiar los émbolos de aluminio, de las tinturas para  
madera que no levantan la veta y de las soluciones para pulido

eléctrico del acero y el aluminio. El etilenglicol es una materia prima para la preparación de gran número de resinas sintéticas, plastificantes y elastómeros.

#### CORROSION DE METALES EN SOLUCIONES DE ETILENGLICOL.

En 1955 se produjeron 403,600,000 kgs. de etilenglicol - de los cuales el 75% se usó como anticongelante en los sistemas de enfriamiento de automoviles; por lo que es tan importante la corrosión de metales en soluciones de etilenglicol. A continuación se presenta un breve analisis de los efectos de este tratamiento.

La prueba que se efectuó fué una adaptación de la ya descrita por Robertson, W.D. que apareció en 1951 (Trans. Electrochem. Soc.)

El efecto de la concentración de glicol se estudió bajo los siguientes porcentajes; 20, 40, y 60 % en volumen de etilenglicol, en agua destilada a 160°F (71°C), en presencia de aire y con corriente de solución. El efecto más marcado de la concentración se observó con el acero; para este caso se inició en cero contenido de glicol, en la figura 6 y en la siguiente tabla se muestran los datos obtenidos por experimentación. Estas pruebas se hicieron a pH de 4,7,8,9 y 11.

Los especimenes que se sometieron a esta prueba fueron; acero, cobre, latón, soldadura y aluminio. Y los inhibidores que se usaron, de muchos otros son. Benzoato de sodio y nitrito de sodio.

TABLA.- Dependencia del oxígeno y la velocidad de corrosión en etilenglicol al 40 % a 160°F

Metal	pH	SOLN. RENOVADA		pH	SOLN. NO RENOVADA		
		Vel. corr. mg/ dm <sup>2</sup> -Hr.			A i r e	pH	Nitrógeno
		Aire	Nitrógeno		Vel. corr. mg/dm <sup>2</sup> -Hr		Vel. corr. mg/dm <sup>2</sup> -H
Acero	4	3.99	4.3	4-5	3.85	4-5.9	0.15
	7	2.81	0.58	7-5	2.94	6.8-7.2	0.15
	11	0.015	0.03	11-7	0.75	11-10.8	0.02
Cobre	4	3.12	0.01	4.6	0.07	4.0-4.4	0.00
	7	0.38	0.02	7-6.3	0.04	6.8-6.1	0.02
	11	0.69	0.02	11-6.8	0.03	11.0-10.8	0.01
Latón	4	3.65	0.03	4-6.4	0.07	4.0-4.3	0.02
	7	0.44	0.00	7-6.7	0.06	6.8-6.0	0.04
	11	0.77	0.03	11-7.7	0.04	11.0-0.9	0.02
Soldadura	4	0.52	0.24	4-6.5	0.26	4.0-4.2	0.06
	7	0.10	0.21	7-6.7	0.03	6.8-5.9	0.07
	11	9.68	0.24	11-10	0.91	11-10.8	0.08
Aluminio	4	1.17	1.04	4-5.0	0.02	4-5.0	0.01
	7	0.06	0.08	7-6.5	0.05	6.8-7.2	0.02
	11	6.06	9.2	11-10.3	0.05	11-10.6	0.20

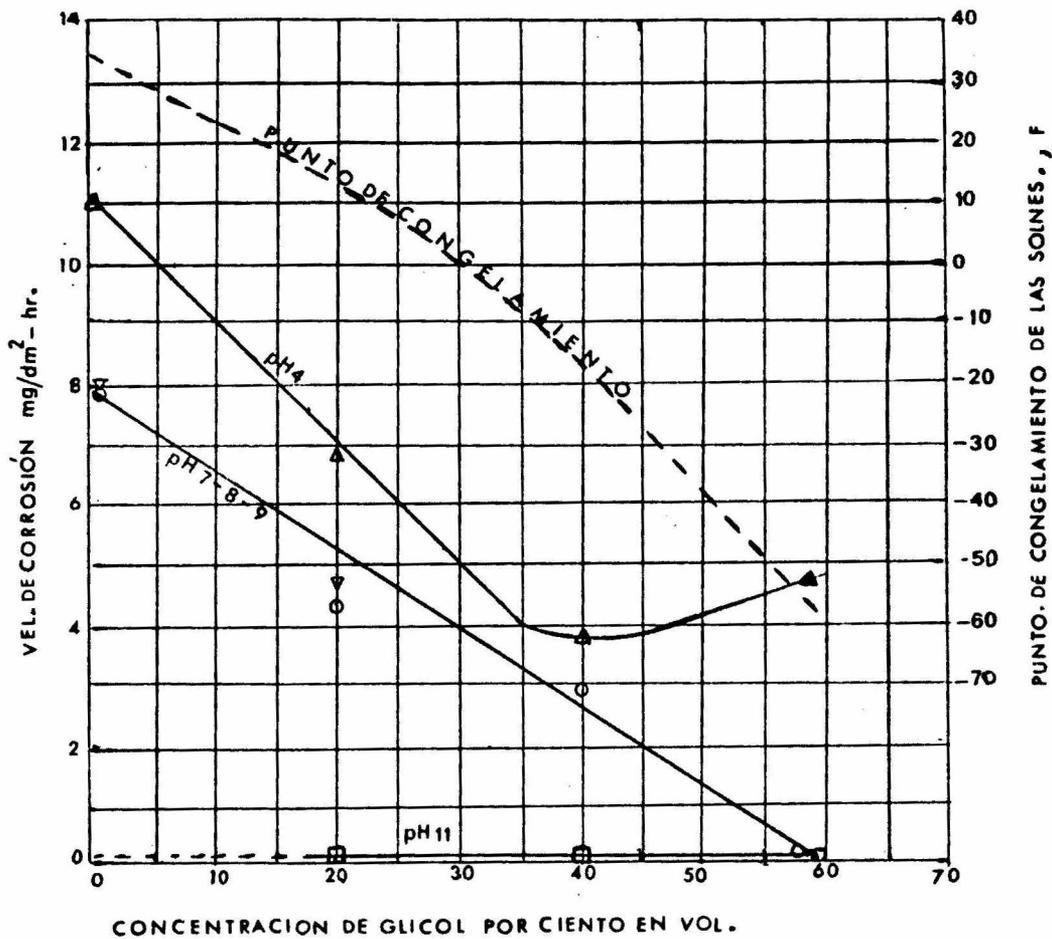


FIG. 6.— Corrosión del acero a diferentes concentraciones de etilenglicol, a 160<sup>o</sup>F

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Anón., PETROL. REFINER, 242, nov., (1957) x
- 2.- Anón., PETROL. REFINER, 248, nov., (1959) ✓
- 3.- Anón., PETROL. REFINER, 246, nov., (1961)
- 4.- Anón., PETROL. REFINER, 172-173, nov., (1963)
- 5.- Anón., PETROL. REFINER, 212-213, nov., (1965)
- 6.- Anón., HIDROC. PROC., 179-180, (1969) ✓
- 7.- Anón., HIDROC. PROC., 156-158, (1971) ✓
- 8.- Anón., HIDROC. PROC., 130-131-132, (1973) ✓
- 9.- Anón., CHEM. ENG., 118, (1962)
- 10.-Anón., CHEM. ENG., 104, (1968)
- 11.-Anón., CHEM. ENG.,(1970)
- 12.-R.J. Agnew and T.K. Truitt, INDUST. & ENG. CHEM., 649,  
650, 651,652,653,654,655,656, abril, (1958)
- 13.-Mark, D. Rosenzweig, CHEMICAL ENG., 89, (1972)
- 14.-News Flashes, CHEMICAL ENG., 71 (1973) ✓
- 15.-Kenneth M. Guthrie, CHEMICAL ENG., 140,141,142,143, y  
147 (1970)
- 16.-A.M. Brownstein, HYDROCARBON PROC., 129,130,131,132,-  
(1974) ✓
- 17.-J.H. Miller y T.E. Corrigan, HYDROCARBON PROC., 176,177,  
178. No. 4, (1967)
- 18.-Parker Almon S. PREPARATION OF GLYCOL, (1958)

- 19.-ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA, 554,850,146. vols., 2,  
8 y 12.
- 20.-J. Perry HANDBOOK FOR ENG., 3,53, 23.22 4a.ed.
- 21.-Caplan, D. y Cohen, M., CORROSION, 284., 9 (1953)
- 22.-F.R. Meyer y G. Rouge, ANCEW. CHEM., 637., 52 (1939)
- 23.-Robertson, W.D., TRANS. ELECTROCHEM. SOC., 94., 98 (1951)
- 24.-Speller, F.N. CORROSION COURSES AND PREVENTION, McGraw Hill,  
153 (1935)
- 25.-Youden W.J. STATICAL METHODS FOR CHEMISTS, (1951)
- 26.- Anón., CHEM & ENG NEWS., 21., nov (1972) ✓
- 27.- Cervellado García Luis, ESTUDIO TECNICO ECONOMICO DEL --  
NITRATO DE AMONIO, TESIS, (1957)
- 28.-Mata Gonzalez Hector, ESTUDIO TECNICO ECONOMICO DEL SULFU  
RO DE CARBONO EN MEXICO, TESIS, (1939)
- 29.-W.Rautenstrauch R. Viller, ECONOMIA DE LAS EMPRESAS INDUS-  
TRIALES, primera edición en español, (1953)