



**Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**ESTUDIO DE INNOVACIONES TECNO-  
LOGICAS DEL ISOPRENO**

**T E S I S  
INGENIERO QUIMICO**

**Arturo Ricardo Rosales González**

314

**1975**



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.

CLAS. Tesis

ADQ. 1975

FECHA

PROC. Mat. 300 298



QUINTA

Jurado asignado originalmente según el tema:

Presidente:	JESUS VAZQUEZ ROJAS
V o c a l :	JOSE LUIS PADILLA DE ALBA
Secretario:	ANTONIO FRIAS MENDOZA
1er. Suplente:	RAMON ARNAUD HUERTA
2o. Suplente:	OSCAR E. RUIZ CARMONA

Sitio donde se desarrolló el tema:

FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

Sustentante: ARTURO RICARDO ROSALES GONZALEZ

Asesor del tema: M.C. ANTONIO FRIAS MENDOZA

A MIS PADRES CON TODO MI  
CARIÑO Y AGRADECIMIENTO  
POR SU GUIA Y ESTIMULO

A ARMIDA CON TODO MI AMOR

A MI HERMANA BLANCA MARGARITA Y  
A LA FAMILIA BETANCOURT ROSALES

A LA FAMILIA BAEZ SALDAÑA

## C O N T E N I D O

	PAG.
INTRODUCCION	1
I.- GENERALIDADES	3
1.1 Propiedades físicas	
1.2 Propiedades químicas	
1.3 Reacciones principales	
1.4 Usos del isopreno	
II.- PROCESOS EXISTENTES	14
2.1 Procesos de extracción	
2.1.1 Extracción de isopreno con dimetilformamida (Proceso Japonés)	
2.1.2 Extracción de isopreno con acetonitrilo	
2.2 Procesos sintéticos	
2.2.1 Proceso SNAM (acetona-acetileno)	
2.2.2 Proceso Goodyear-Scientific Design (propileno)	
2.2.3 Proceso del Instituto Francés del Petróleo	
2.2.4 Proceso Marathon	
2.2.5 Proceso Bayer	
2.2.6 Proceso Sumitomo	
2.3 Procesos de deshidrogenación de pentahidrocarburos	
2.3.1 Proceso Dow	
2.3.2 Proceso Houdry	
2.3.3 Proceso Shell	
III.- VARIACION DE LAS CAPACIDADES EN LAS PLANTAS	51
3.1 Gráfica de producción de isopreno	
3.2 Gráfica del ciclo de vida del isopreno	
3.3 Gráfica del precio de venta del isopreno	
3.4 Gráfica del precio de venta del isopreno vs. capacidad de planta.	
3.5 Gráfica de capacidad vs. tiempo	
3.6 Gráfica de costo de operación vs. capacidad	
3.7 Gráfica de capacidad vs. costo de planta	

IV.- FACTORES LIMITANTES	69
4.1 Procesos de extracción	
4.2 Procesos sintéticos	
4.3 Procesos de deshidrogenación	
V.- INNOVACIONES TECNOLOGICAS	80
5.1 Procesos de extracción	
5.2 Procesos sintéticos	
5.3 Procesos de deshidrogenación	
VI.- ASPECTOS ECONOMICOS	113
6.1 Tabla comparativa de los procesos de extracción	
6.2 Tabla comparativa de los procesos sintéticos	
6.3 Tabla comparativa de los procesos de deshidrogenación	
VII.- CONCLUSIONES	120
BIBLIOGRAFIA	129

## INTRODUCCION

En nuestro país la mayor parte de la tecnología proviene del extranjero y por tal motivo en el momento en el que se proyecta la instalación de una planta para elaborar un producto que se está importando es necesario conocer la tecnología de los procesos existentes así como los factores limitantes y las innovaciones que han sufrido para optimizarlos desde el inicio de su aplicación. Esto servirá para tener una base para seleccionar el más adecuado de acuerdo a las necesidades existentes.

El isopreno es un producto que actualmente no se produce en México y por tal motivo este estudio tiene la finalidad de recopilar toda la información tecnológica existente sin que se pretenda elaborar un anteproyecto para la instalación inmediata de una planta de isopreno en México.

Los objetivos se resumen de la siguiente forma:

- a) Clasificar y describir los procesos existentes de tal manera que se puedan analizar por grupos.
- b) Analizar la situación mundial del isopreno con respecto a las capacidades de las plantas instaladas, el precio de venta, costos de operación y costos de las plantas.
- c) Establecer los factores limitantes de cada uno de los procesos.
- d) Analizar las innovaciones tecnológicas que se han hecho a los procesos ya existentes así como los motivos que las originaron; a su vez, se presentarán los procesos

más recientes que aún no tienen aplicación industrial.

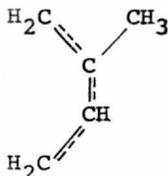
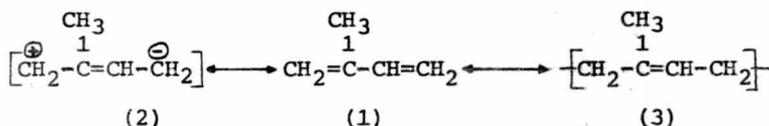
- e) Hacer una comparación económica de todos los procesos tomando como base los precios de las materias primas que prevalecen a la fecha para los países que producen isopreno.



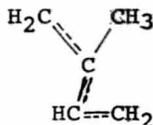
Energía libre de formación Kcal/mol a 25 °C -34.87

### 1.2 Propiedades Químicas.

Debido a que la molécula de isopreno tiene un sistema de doble ligadura conjugada, presenta una resonancia híbrida en su estructura, tal que la unión central tiene carácter de doble ligadura, presentándose también las formas cis y trans.



forma cis



forma trans

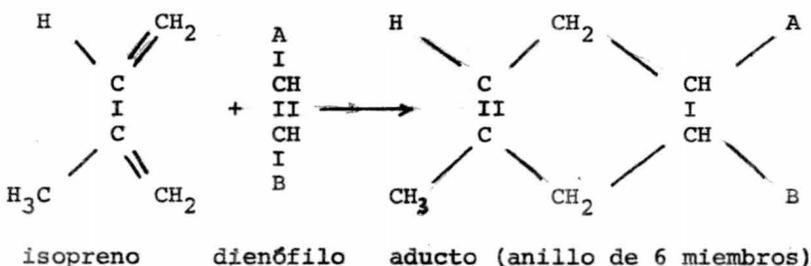
Algunos investigadores afirman que la estructura trans predomina y otros aseguran lo contrario sin poder llegar a un acuerdo absoluto.

Los mecanismos de reacción del isopreno pueden ser de diferentes formas debido a la resonancia que presenta la molécula (3)

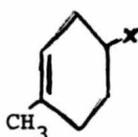
### 1.3 Reacciones principales

#### 1.3.1 Condensación de Diels Alder.

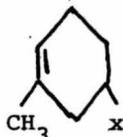
El isopreno al igual que los otros dienos conjugados es un compuesto altamente reactivo y efectua las reacciones generales características de este tipo de compuestos. Como ejemplo se tiene la reacción de Diels Alder que se realiza de la siguiente manera:



En esta reacción el dienófilo se adiciona al dieno conjugado (isopreno en este caso) para formar un aducto o producto de adición 1,4 de seis miembros. Los sustituyentes A y B del dienófilo conservan su configuración con respecto a la doble ligadura original a través de la reacción. Algunos compuestos que presentan la estructura del tipo  $\text{CH}_2=\text{CH-X}$  reaccionan con el isopreno dando mezclas de dos isómeros, predominando el isómero 1,4. (4)



isómero 1,4



isómero 1,3

TABLA 1.2 Distribución de isómeros producidos por la reacción de isopreno con dienófilos no simétricos de estructura general  $\text{CH}_2 = \text{CHx}$

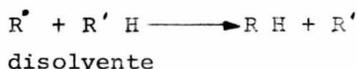
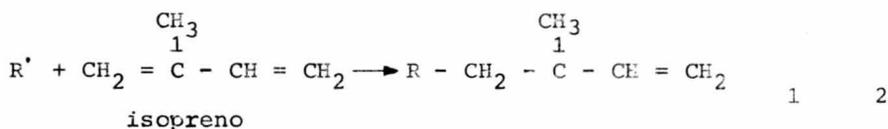
X	Temperatura de reacción °C	% isómero 1,4
CO CH <sub>3</sub>	25*	93
CO CH <sub>3</sub>	120	71
CHO	25*	96
CHO	120	59
CHO	200**	64
COO CH <sub>3</sub>	25-350	70
COO CH <sub>3</sub>	25*	85
COO CH <sub>3</sub>	120**	80
COO CH <sub>3</sub>	200**	67
COO CH <sub>3</sub>	400**	58
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	200	77
NO <sub>2</sub>	150	79
COOH	200**	65
CN	200**	69
OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	250	75

\* En presencia de SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O

\*\* En presencia de hidroquinona

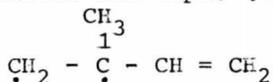
### 1.3.2 Reacciones por radicales libres.

Se ha demostrado que los radicales libres atacan el isopreno, postulándose dos reacciones de competencia, una con el isopreno y otra con el disolvente



Las velocidades de estas dos reacciones han sido estudiadas por el ataque del trifluorometilo y radicales metilo con isopreno disuelto en 2,3 dimetilbutano y en isooctano respectivamente. Las constantes de velocidad para las reacciones con el isopreno son mucho más grandes que para el caso del disolvente. La relación entre las dos velocidades de reacción para el caso del ataque de radicales de trifluorometilo varía con la temperatura desde 1090 a 65°C hasta 233 a 180°C; para el caso de radicales metilo la relación es de 2090 a 65°C.

La dimerización fotosintetizada de isopreno en presencia de benzilo ha sido investigada en mezclas de ciclobutanos sustituidos, ciclohexanos y ciclooctadienos. Se cree que la reacción se lleva a cabo por la formación de intermediarios activos del tipo: (4)

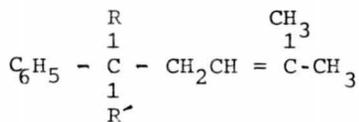


### 1.3.3 Reacciones con hidrocarburos

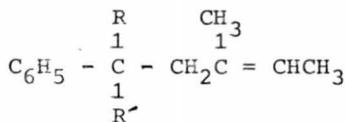
El isopreno reacciona con hidrocarburos como el tolueno, etilbenceno e isopropilbenceno en presencia de sodio o potasio como catalizadores. Las reacciones se verifican a

una temperatura de 125°C bajo presión adicionando el isopreno lentamente al hidrocarburo en el cuál se dispersó previamente el metal alcalino y una pequeña cantidad de o-clorotolueno que tiene el objeto de iniciar la reacción en cadena. De estas reacciones se obtienen principalmente productos monopentilados en la cadena lateral.

La alquilación de ciclohexano con isopreno puede verificarse en condiciones rigurosas de temperatura y presión 450°C y 200 atm respectivamente, obteniéndose 40% pentilciclohexanos, 20% de dipentenos y 20% de compuestos de alto punto de ebullición. De los ciclopentanos, los productos cola y los productos cabeza se encuentran esencialmente en cantidades iguales.



producto cabeza



producto cola

#### 1.3.4 Reacciones con otros compuestos.

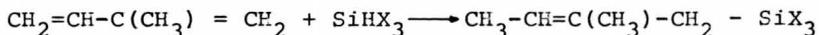
Las aminas primarias y secundarias reaccionan con el isopreno dando productos de adición del tipo 1,4. Por ejemplo la dimetilamina en benceno reacciona con el isopreno en presencia de sodio metálico, obteniéndose dimetil-(3 metil-2 butenil)-amina. Con la dietilamina, pirrolidina y piperidina se obtienen resultados similares.

La acetona reacciona con el isopreno en presencia de sodio formando una mezcla de dimetilhexanoles con pequeñas cantidades de polímero.

El fenol reacciona con el isopreno en presencia de fenoxialuminio o ácido fosfórico concentrado para dar productos complejos dependiendo de las condiciones de reacción.

El nitrobenzono reacciona con el isopreno en cloroformo formando 2-fenil 4 - metil-3,6 dehidro-1,2 oxazina. La reacción con dióxido de nitrógeno rompe la estructura molecular del isopreno obteniéndose productos de oxidación y nitración.

El isopreno reacciona con triclorosilano, metildiclorosilano, etildiclorosilano, bencildiclorosilano, dibencildiclorosilano, en presencia de ácido cloroplatínico usado como catalizador, a una temperatura de 165°C, obteniéndose una adición en la posición 1,4 en donde el grupo silano ataca al primer átomo de carbono, representándose de la siguiente forma:



donde X representa los grupos substituídos en los varios silanos. El trimetilsilano no reacciona bajo estas condiciones.

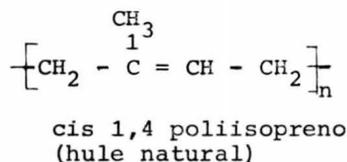
### 1.3.5 Reacciones con halógenos y productos halogenados

Las principales reacciones del isopreno con los halóge-

nos y los productos halogenados son muy diversos, los principales se presentan en la tabla 1.3 (4)

#### 1.4 Usos del isopreno

El isopreno es el monómero que forma el cis 1,4 poliisopreno que es el principal componente del hule natural (92-94%) y tiene la siguiente estructura molecular.



Todo el isopreno producido sintéticamente se destina a la manufactura del hule sintético o producto de polimerización cis 1,4 poliisopreno que tiene características idénticas o superiores a las del hule natural.

El isopreno es de gran importancia ya que los hules sintéticos del estireno y el butadieno no han podido reemplazar al hule natural en todos sus usos. Sin embargo el poliisopreno compite con los hules estereoespecíficos como son polibutadieno, etileno-propileno que pueden usarse en lugar del hule natural.

Por lo anterior puede considerarse que la aplicación de demanda del isopreno esta en función directa del uso del hule sintético; que tiene la siguiente distribución de aplicaciones. (4) (5)

Llantas y productos derivados	62.9%
Objetos para usos mecánicos	14.5%
Juguetes, artículos deportivos, etc.	12.2%
Calzado	5.8%
Espumas	3.5%
Recubrimientos de cables y alambres	<u>1.1%</u>
	100.0%

Como puede observarse un porcentaje considerable de la producción del hule sintético se usa en la industria automotriz. Se calcula que un automóvil tamaño estándar requiere en hule aproximadamente 68 Kg de los cuales 34 Kg se ocupan en las llantas (5).

Se ha demostrado que el isopreno es una materia prima muy importante para la industria del hule sintético, y se estima que la demanda de éste último se elevará a 970,000 t/año para 1975 (6).

TABLA 1.3 REACCIONES MAS IMPORTANTES DEL ISOPRENO CON HALOGENOS Y PRODUCTOS HALOGENADOS.

Compuestos	Cantidades	en presencia de	Condiciones	Productos
Isopreno- $\text{CCl}_4$	Equimolecular	-----	-5a10°C	1,4 dicloro-2 metil-2 buteno 44% 3,4 dicloro-2 metil-1 buteno 14% 2, clorometil 1,3-butadieno 42%
Isopreno-dibromurodioxano	D.B.D.en exceso	-----	-----	Tetrabromuro de isopreno
Isopreno-bromo	-----	Cloroformo	-5°C	Trans 1,4 dibromo 2 metil-2 buteno
Isopreno-cloruro de hidrógeno	1/3exceso de isopreno		-15°C	2 Cloro-2 metil-3 buteno
Isopreno-cloruro de hidrógeno	cant. equimoleculares	-----	-15°C	1 Cloro-3 metil-2 buteno
Isopreno-Bromuro de hidrógeno	50% de Brom. de Hid.	Brom. de cromo	-----	3 Bromo-2 metil-1 buteno
Isopreno-3 cloro ciclopenteno	-----	Acetona seca Piridina $\text{SnCl}_2$		1 Cloro 3 metil 1,4 (2 ciclopentenilo) -2 buteno
Isopreno-dinalocarbencs	-----	-----		Producto de adición 1,4
Isopreno- cloro alkileteres	-----	$\text{ZnCl}_2$ , eter dietilico	0-10°C	Producto de adición 1,4
Isopreno-2 cloro 3 penteno		Diclorometano $\text{SnCl}_4$	10°C	1 Cloro 3,5 Dimetil 2,6 octadieno
Isopre -tetranalometanos			Energía de ionización	Productos de adición

Fuente: (4)

II.- PROCESOS EXISTENTES.

Los procesos para la obtención del isopreno pueden dividirse en tres grandes grupos: procesos de extracción, sintéticos y de deshidrogenación. Existen dos procesos principales del tipo de extracción que difieren únicamente en el disolvente usado; los sintéticos se clasifican a su vez en tres tipos que dependen de la materia prima usada, como son el de acetona-acetileno, el de propileno y cuatro en los que se usan isobutileno-formaldehído, por último tenemos tres procesos con los que se obtiene isopreno por medio de la deshidrogenación (Fig. 1).

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

## 2.1 PROCESOS DE EXTRACCION

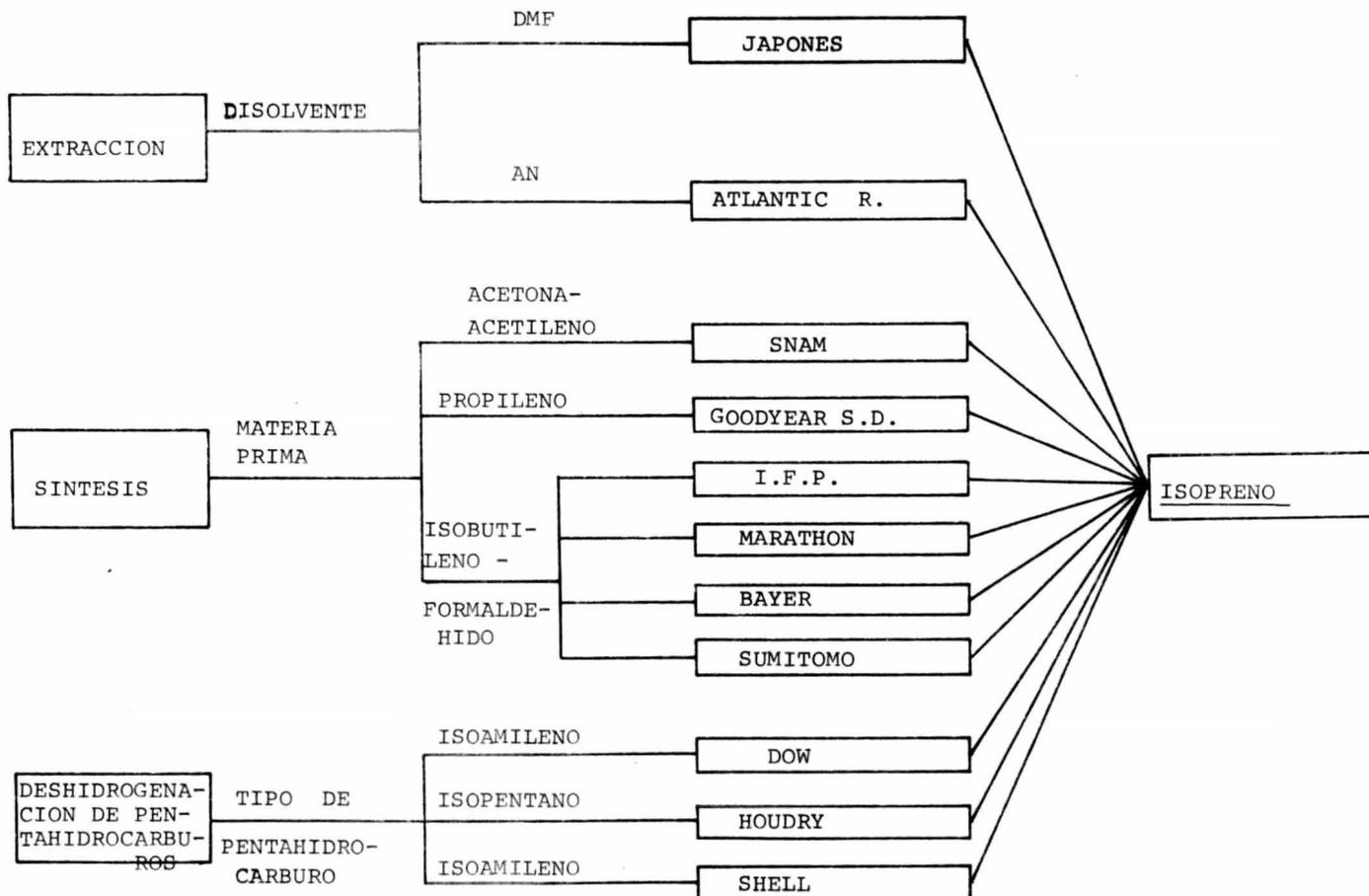
### 2 .1.1 Extracción de isopreno con dimetilformamida (proceso japonés) .

Este proceso ha sido desarrollado e industrializado por la compañía Nippon Zeon Co. la cual está produciendo actualmente isopreno con buenos resultados tanto económicos como técnicos.

Como materias primas se usan fracciones de pentahidrocarburos que se obtienen como subproductos en la producción de etileno, el proceso está diseñado para usar también fracciones de pentahidrocarburos provenientes de la deshidrogenación del isopentano e isoamileno que tienen un contenido aproximado de 10 a 20% de isopreno. Como disolvente se usa dimetilformamida (DMF) y el isopreno obtenido por éste proceso tiene un grado de pureza aceptable para la polimerización.

Descripción del Proceso.- El proceso se realiza en dos

FIG. 1.- CLASIFICACION GENERAL DE LOS PROCESOS PARA LA OBTENCION DE ISOPRENO



etapas de destilación extractiva que se llevan a cabo en columnas de destilación seguidas por sendos equipos de desorción.

Las fracciones de pentahidrocarburos ( $C_5$ ) se alimentan después de una evaporación a la primera columna de destilación extractiva; en la parte superior de la columna se separan los pentanos pentenos debido a que son poco solubles en la DMF, parte de ésta corriente se alimenta a la columna por recirculación. La temperatura de operación en la parte superior de la columna es de 40 a 50°C.

Los dienos del tipo  $C_5$  y el acetileno disueltos en la DMF se bombean desde el fondo de la columna de destilación extractiva al equipo de desorción en donde se separa la DMF y los productos se envían a la columna de alta ebullición en donde se extraen por el fondo los compuestos de peso molecular más alto que el isopreno, por la parte superior se obtiene el destilado que se alimenta a la segunda columna de destilación extractiva en la cuál se eliminan parcialmente las impurezas y el acetileno. Las condiciones de operación de la segunda columna son iguales que para la primera.

La cantidad de disolvente alimentado en la segunda columna es mucho menor que el alimentado en la primera y la relación de alimentación con respecto al disolvente tiene un rango entre 1:6 y 1:8.

Parte del disolvente que se extrae en los equipos de desorción se recircula a las columnas de extracción y el resto se envía a un equipo de purificación en donde se separan los residuos que contienen productos de alto y bajo punto de ebu-

llición quedando así el disolvente puro para que pueda ser usado nuevamente en las columnas de destilación.

La corriente obtenida de la parte superior de la segunda columna de extracción se bombea a una columna denominada de bajo punto de ebullición en donde se obtiene el isopreno con un grado de pureza adecuado para su polimerización. (6, 9, 10, 11). (Fig. 2.1).

### 2.1.2 Extracción de isopreno con acetonitrilo (AN)

Como materia prima se usa una fracción de pentahidrocarburos obtenida en la producción de etileno. Este proceso es muy semejante al anterior y la única diferencia es que en éste se usa como disolvente acetonitrilo (Proceso de la compañía Atlantic Richfield).

Descripción del proceso.- La materia prima usada es previamente fraccionada con el objeto de separar los compuestos del tipo  $C_6$  y posteriormente los hidrocarburos  $C_5$  se alimentan a la torre de destilación extractiva, en donde en presencia del acetonitrilo son separadas las parafinas y las monoolefinas por la parte superior y los dienos y acetileno por la parte inferior. La corriente que sale de la parte superior se lava para recuperar el acetonitrilo que posteriormente se recircula. Los fondos se alimentan al equipo de desorción en donde se separan los hidrocarburos del AN que también se recircula. El isopreno que se obtiene en el domo de la columna de desorción se lava para recuperar el AN y separar el acetileno y los piperilenos. Si el isopreno que se obtiene por medio de éste

proceso se va a usar para producir poliisopreno mediante una polimerización estereoespecífica es necesario que se purifique por alguno de los métodos de los cuales se hablará en los siguientes capítulos.

## 2.2 PROCESOS SINTETICOS

Los procesos sintéticos se clasifican en función de la materia o materias primas básicas que se utilizan y son de tres tipos:

- A partir de acetona-acetileno
- A partir de propileno
- A partir de isobutileno-formaldehído

### 2.2.1 Proceso SNAM a partir de acetona-acetileno.

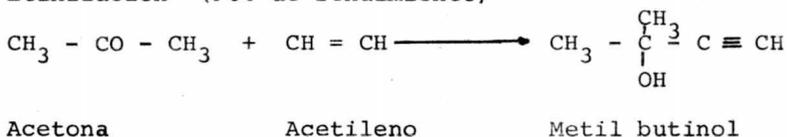
Este proceso desarrollado por la Societa Nazionale Metanodotti (Italia) usa como materia prima acetona, acetileno y hidrógeno y se obtiene isopreno de un grado de pureza suficiente para la polimerización estereoespecífica.

Materias Primas.- El consumo de materias primas que deben tener una pureza aproximada del 100% para obtener 1000 Kg. de isopreno es el siguiente:

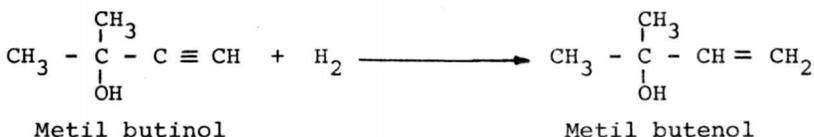
Acetona	970 Kg.
Acetileno	430 "
Hidrógeno	400 Nm <sup>3</sup>
Amoníaco	5 Kg.

Básicamente el proceso consiste de tres etapas cada una de ellas representada por una reacción específica:

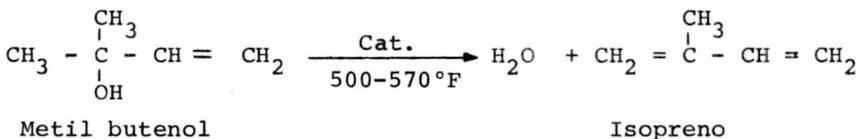
a) Etilación (96% de rendimiento)



b) Hidrogenación Selectiva



c) Deshidratación



Descripción del proceso.- La mezcla de amoníaco y acetileno se eleva a la presión de trabajo de la reacción de etilación que junto con la acetona y el catalizador se bombea al reactor. Cuando la reacción finaliza el producto (metil butinol) se envía a un tanque a presión atmosférica con lo que se consigue evaporar el amoníaco y el exceso de etileno que posteriormente se recirculan.

El metil butinol obtenido se separa de la acetona que no reaccionó así como de las sales formadas por la descomposición del catalizador por medio de una columna de recuperación y otra de productos pesados. En el domo de la segunda columna se obtiene una mezcla azeotrópica que se envía al reactor de hidrogenación en donde se convierte el metil butinol a metil

butenol, ésta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador adecuado como lo es el platino activado con Rn y BaSO<sub>4</sub> con el objeto de evitar la formación del 2-metilbutanol. El hidrógeno que no reacciona se recircula y la mezcla azeotrópica metil butenol-agua (26%) o mezcla hidrogenada se centrifuga a presión atmosférica para separar el catalizador.

La mezcla hidrogenada se evapora y se pasa a un reactor en donde se deshidrata con alúmina a 250-300°C y una atmósfera de presión, posteriormente, se lava con agua para eliminar subproductos indeseables. Por último el isopreno se bombea a una columna de destilación en donde se separan los productos pesados y ligeros y se obtiene un producto puro (Fig. 2.3) (12, 14, 15, 16).

El isopreno obtenido mediante éste proceso presenta las siguientes características:

Isopreno	mín. 98.5% en peso
Olefinas	máx. 1.5% " "
Hidrocarburos saturados	máx. 100 ppm.
Oxígeno	máx. 100 ppm.
Dímero de isopreno	máx. 100 ppm.
Isopropilacetileno y acetilénicos	" 50 "
Compuestos orgánicos con O, S, N	" 100 "
Ciclopentadieno	-----
Piperileno	-----

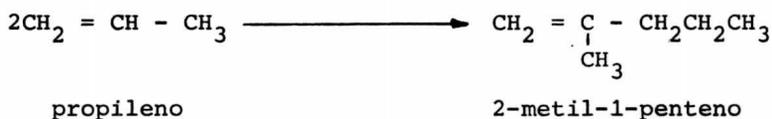
(Fuente: 12)

### 2.2.2 PROCESO GOODYEAR-SCIENTIFIC DESIGN

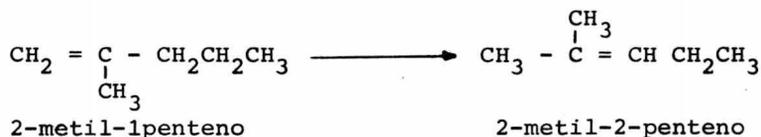
Este proceso fué diseñado por dos compañías y es uno de los más importantes desde el punto de vista comercial debido a que un alto porcentaje del isopreno producido en norteamérica actualmente es sintetizado de ésta manera (18).

El proceso usa como materia prima propileno y consta de tres etapas de acuerdo a las siguientes reacciones:

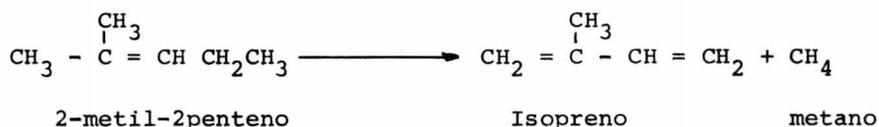
#### 1.- Dimerización



#### 2.- Isomerización



#### 3.- Pirólisis



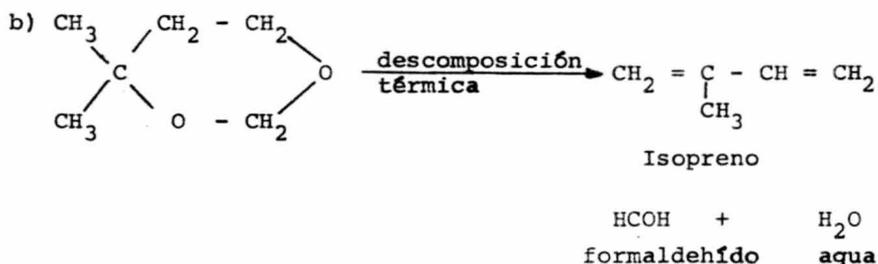
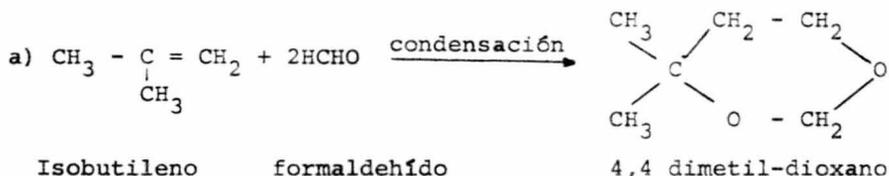
Descripción del proceso.- El propileno se mezcla con tripropil aluminio, se comprime, se calienta y así se alimenta al reactor en donde se dimeriza. La reacción es exotérmica y se obtiene una conversión de 60 a 90%. El producto dimerizado se pasa a una torre "flash" en donde se recupera el catalizador que posteriormente se recircula. Por el domo de la torre se obtiene el 2-,etil-1-penteno junto con propileno y los hi-

drocarburos ligeros que se pasan a una torre de destilación. Una vez purificado el 2-metil-1-penteno se envía a un reactor de lecho fijo de catalizador ácido en donde se realiza la isomerización. La mezcla del reactor se bombea a un horno calentado con vapor en donde se efectúa la reacción de pirólisis. La corriente que sale de dicho horno se envía a una columna desmetanizadora en donde se separan los hidrocarburos ligeros y los pesados se envían a una columna separadora en la cuál se obtiene el isopreno crudo que se purifica por medio de una columna de refinación.

### 2.2.3 Proceso I.F.P. (Instituto Francés del Petróleo)

Este proceso junto con los procesos SNAM y Goodyear-SD es uno de los más importante en el mundo con respecto al grado de aplicación industrial.

Fué creado por el Instituto Francés del Petróleo y consta de dos etapas. En la primera etapa se lleva a cabo la reacción de Priñs en donde el isobutileno que es uno de los componentes de los cortes de hidrocarburos del tipo  $C_4$  se hace reaccionar con formaldehído bajo condiciones específicas obteniendo así el 4,4 dimetil dioxano (DMD) como producto principal. En la segunda etapa el DMD se descompone térmicamente formándose isopreno, agua y formaldehído junto con algunos subproductos de dos tipos que son polioles denominados residuos I y residuos II. Esto sucede de acuerdo a las siguientes reacciones (19):



#### Materias Primas

**Formaldehído.**- Esta materia prima generalmente se obtiene por medio de una oxidación controlada de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) obteniéndose una mezcla aproximadamente equimolecular de agua y formaldehído.



**Isobutileno.**- El isobutileno que se usa, no se encuentra fácilmente, por lo que pueden emplearse cortes de hidrocarburos  $\text{C}_4$  que la contengan debido a que:

- los hidrocarburos saturados no reaccionan con el formaldehído
- los hidrocarburos no saturados (buteno 2 propeno, butadieno) diferentes del isobutileno reaccionan con el formaldehído mucho más lento. Esto significa que si se controla con cuidado el tiempo de reacción solo podrá re-

accionar el isobutileno.

Generalmente los cortes de hidrocarburos C<sub>4</sub> usados para este proceso se obtienen de corrientes de "cracking" que tienen un contenido aproximado de 15 al 18% (15, 23, 24).

Composición de cortes de C<sub>4</sub> utilizados como materias primas.

propano	0.5%	1.1%
propileno	1.0	1.7
isobutano	26.0	29.0
n-butano	14.3	14.0
isobutileno	18.7	15.3
buteno-1	13.0	13.4
trans-buteno 2	15.4	14.2
cis-buteno 2	10.6	10.2
1-3 butadieno	00.2	0.1
pentano y pentenos	0.3	1.0

(Fuente: 23)

#### Rendimientos y Consumos

##### Materias primas/ton de isopreno

isobutileno	1.09 t/t isopreno
metanol (con unidad de formaldehído)	0.99 " "

##### Subproductos /ton de isopreno

Resíduos I	0.33 t/t isopreno
Resíduos II	0.13 " "
metilbutil-2-aldehído	0.05 " "

Servicios /ton de isopreno

Vapor (presión media y baja)	10.0 t
electricidad	320.0 Kwh
agua fría (20°C)	140.0 m <sup>3</sup>
agua de proceso	0.9 m <sup>3</sup>
combustible	7x10 <sup>6</sup> Kcal

Catalizadores/ton de isopreno

ácido fosfórico	10 Kg
soporte de catalizador	27 Kg
catalizador para formaldehído	0.1 Kg

Descripción del Proceso

Los cortes de C<sub>4</sub> que contienen isobutileno y el formaldehído producido por la oxidación del metanol junto con el catalizador ácido se alimentan a una torre de absorción a una presión de 3 atmósferas y a una temperatura menor de 100°C. Posteriormente la fase orgánica neutralizada se evapora en un equipo "flash" con el objeto de recuperar los productos C<sub>4</sub> que no reaccionaron. El DMD formado se separa por medio de vacío de los subproductos pesados o residuos I (25% del isopreno producido) y posteriormente se descompone catalíticamente en el reactor de la segunda etapa a una presión atmosférica y a una temperatura de 400°C. La corriente que sale del reactor se separa en dos fases después de un enfriamiento. La fase orgánica se fracciona por destilación obteniéndose así, isopreno, isobuteno, DMD que no reaccionó y subproductos o residuos II. La fase acuosa se recircula a la corriente de for-

maldehído proveniente de la oxidación del metanol (Fig. 2.5) (15, 23, 25).

Por medio de éste proceso se obtiene isopreno que cumple con todas las características para llevar a cabo una polimerización estereoespecífica.

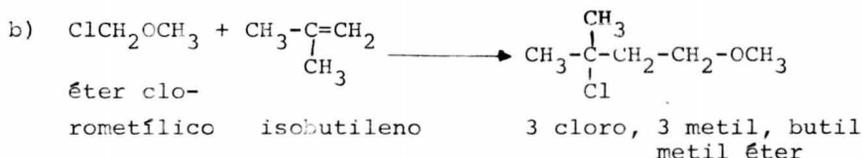
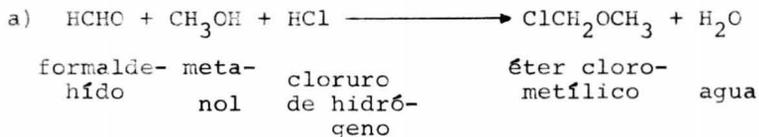
Pureza del isopreno obtenido por éste proceso.

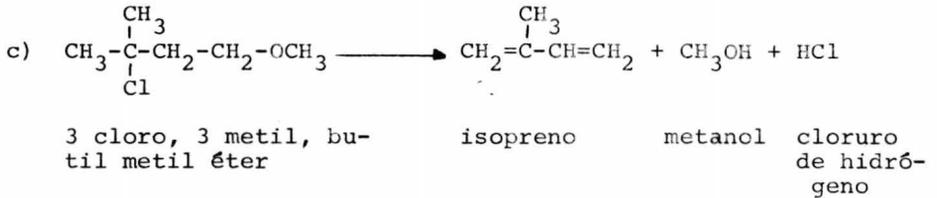
Isopreno		99.4%
olefinas		0.6%
ciclopentadieno		50 ppm.
hidrocarburos	acetileno	50 "
2-butino		50 "
1,3 butadieno		50 "

#### 2.2.4 Proceso Marathon

Este proceso desarrollado por la compañía Marathon Oil Co. al igual que en el proceso del I.F.P. se usan como materias primas isobutileno y formaldehído y solo varía en que al fromaldehído se le adiciona ácido clorhídrico y metanol para obtener clorometil metil éter que posteriormente se hace reaccionar con el isobutileno.

Reacciones:





Materias primas y servicios requeridos por Kilogramo de isopreno.

Materias Primas:

Isobutileno	0.950 Kg.
metanol	0.720 "

Servicios:

Vapor	4.6 Kg.
Agua de enfriamiento	399 l.
Electricidad	0.705 Kwh.
Agua de proceso	2.0 l.

Descripción del Proceso

En la primera parte del proceso se obtiene el éter clorometílico haciendo reaccionar en condiciones ambientales el formaldehído con el metanol y el cloruro de hidrógeno. El éter clorometílico reacciona con isobutileno en exceso a temperatura ambiente en presencia de un catalizador homogéneo, por lo general  $\text{TiCl}_4$  para formar el 3 cloro, 3 metil butil metil éter. Para éste caso la conversión del éter clorometílico es del 100%, pudiéndose recuperar el catalizador.

El exceso de isobutileno se separa del 3 cloro, 3 metil butil metil éter para una recirculación posterior, y el

producto (CMBME) por medio de una descomposición térmica (250°F) o pirólisis produce isopreno, metanol y cloruro de hidrógeno. Esta mezcla se purifica por destilación y secado recirculándose el metanol y el cloruro de hidrógeno para hacerlos reaccionar nuevamente con el formaldehído. El isopreno obtenido por éste proceso tiene un alto grado de polimerización debido a que no contiene productos secundarios y el rendimiento del isopreno es de 80% (Fig. 2.6) (15, 25, 26, 37).

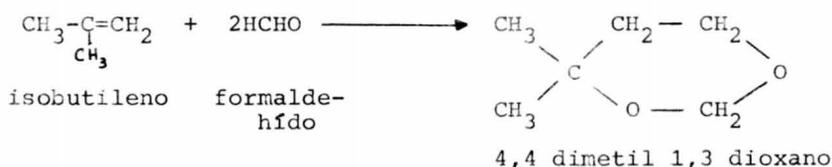
### 2.2.5 PROCESO BAYER

En 1959 la compañía Bayer de Alemania montó una planta piloto para producir isopreno. Este proceso consiste en las siguientes etapas:

- a) Una unidad para producir formaldehído partiendo de metanol



- b) Síntesis de 4,4 dimetil 1,3 dioxano usando isobutileno y formaldehído.



- c) Descomposición térmica (cracking) del 4,4 dimetil 1,3 dioxano.

El 4,4 dimetil 1,3 dioxano se sintetiza en la misma forma que en el proceso del Instituto Francés del Petróleo

haciendo reaccionar formaldehído con isobutileno que contienen los cortes con hidrocarburos del tipo  $C_4$  después de separar el butadieno. La descomposición térmica del 4,4 dimetil 1,3 dioxano se realiza sobre un catalizador fluidizado.

Condiciones de reacción, rendimiento y consumos para el proceso sintético Bayer.

Temperatura de descomposición catalítica	200 - 300 °C
temperatura de regeneración	600 - 700 °C

Rendimientos:

conversión del 4,4 dimetil 1,3 dioxano	93 - 96%
selectividad del isopreno	80 - 90%
conversión del ter-butano en isobutileno	95%

Consumos:

metanol	1.0 T/T
isobutileno	1.2 T/T
agua de enfriamiento (24°C)	350 m <sup>3</sup> /T
electricidad	720 Kwh/T

Subproductos:

resíduos pesados	0.25 T/T
agua de deshecho	3.2 T/T

(Fuente:15)

#### 2.2.6 PROCESO SUMITOMO

La compañía Sumitomo Chemical de Japón desarrolló éste proceso con el cual se sintetiza isopreno en un solo paso.

Como materias primas pueden usarse tanto isobutileno

como butanol terciario con formaldehído. Puede usarse una fracción de hidrocarburos  $C_4$  como fuente de isobutileno después de haber separado el butadieno.

Cuando se usa un corte de hidrocarburos  $C_4$  primero se debe hidratar a ter-butanol con ácido sulfúrico. En el sistema de reacción el ter-butanol está en equilibrio con el isobutileno y el agua.

#### Descripción del proceso

El isobutileno, el corte  $C_4$  hidratado o ter-butanol se alimenta con el formaldehído a la columna de síntesis, así como el corte  $C_4$  de recirculación junto con la mezcla de catalizador agua.

La reacción se realiza en fase líquida, a alta presión en un rango de temperatura de 300 a 320°F. Esta temperatura es ligeramente alta con respecto a la temperatura crítica del isobutileno, pero substancialmente más baja que la temperatura crítica de la mezcla butanol-agua. El tiempo de residencia del reactor es de 30 a 50 minutos.

El isobutileno catalíticamente se condensa con dos moléculas de formaldehído para producir intermediarios que se descomponen en isopreno, agua e isobutileno. Los intermediarios que se producen son 4,4 dimetil-1,3 dioxano; 3 metil 1,3 butanodiol; 3 metil 3 buteno 1 ol y 3 metil 2 buteno 1 ol.

La formación y la descomposición de los intermediarios se llevan a cabo en un solo reactor, formándose pequeñas cantidades ~~pequeñas~~ de 4, metil-5,6 dihidro-2H pirano, isooctano, ter-butil metiléter y compuestos de alto punto de ebullición.

El líquido que proviene del fondo del reactor se separa en dos fases que son agua y aceite, la última fase se envía a un agotador de isobutileno que posteriormente se recircula. Los fondos de agotador se destilan obteniéndose isopreno en la parte superior de la columna; los fondos de la columna de destilación se mandan a un desorbedor de butil, metiléter. En la parte superior del desorbedor se recupera el ter-butil metil éter y los fondos se envían a un agotador de ter-butanol que se recircula. La fase acuosa se recircula directamente al reactor. El agua que no se recircula al reactor (agua de balance) se envía a un evaporador en donde se recupera el catalizador; y el agua evaporada que contiene pequeñas cantidades de ter-butanol es enviada a la parte superior del agotador para que fluya a contracorriente recuperándose así todo el isobutileno presenta. El ter-butanol y el isobutileno obtenidos en la parte superior del agotador se recirculan al reactor y por la parte inferior (fondos) se obtiene agua (29) (Fig. 2.8).

Materias primas y servicios requeridos por lb de isopreno

Corte C <sub>4</sub>	2.49 lb .
Formaldehído 50%	1.43 lb
Catalizador	0.01 lb

Servicios por Ton. met. de isopreno

Vapor (294 psi)	4,092 lb
Vapor (140 psi)	25, 740 lb
Agua de enfriamiento(68°F)	25,740 gal
Agua de enfriamiento (86°F)	55,995 gal

Agua de proceso	187 gal.
Energía eléctrica	156 Kwh.

### 2.3 PROCESOS DE DESHIDROGENACION DE PENTAHIDROCARBUROS

Por medio de la deshidrogenación de los pentahidrocarburos ( $C_5$ ), principalmente el isopentano y los isoamilenos se obtienen mezclas con un alto contenido de isopreno. A dicha deshidrogenación precede una extracción que puede ser una destilación extractiva en la que se puede usar acetónitrilo ( ver parte de procesos de extracción). Los más importantes son los siguientes:

- 2.3.1 Proceso de Deshidrogenación "Dow" (a partir de isoamilenos)
- 2.3.2 Proceso de Deshidrogenación "Houdry" ( a partir de isopentano)
- 2.3.3 Proceso de Deshidrogenación "Shell" ( a partir de amilenos terciarios)

En los procesos de deshidrogenación en donde se usan isoamilenos como materia prima, estos generalmente se extraen de gasolinas ligeras de los procesos de desintegración catalítica fluidizada (FCC-fluid catalytic cracked) con ácido sulfúrico por el proceso ARCO/Stratford. Las gasolinas ligeras del FCC

tienen un contenido de alrededor del 10% de isoamilenos que por medio de una prefaccionación para eliminar los hexahidrocarburos puede incrementarse al 30%. En éste proceso se usa ácido sulfúrico en el que los isoamilenos son absorbidos selectivamente en extractores de contacto (Stratford-Type contactors). Después de la etapa de contacto la fase ácida y el hidrocarburo se separan, la fracción de hidrocarburos se recircula a la refinería. Posteriormente la fase ácida se pone en contacto con un hidrocarburo parafínico adecuado tal que el isoamileno se distribuya selectivamente en la fase parafínica. Las fases se separan, entonces el ácido se recircula a la sección de extracción y la fase parafínica se fracciona pero con el objeto de separar los compuestos que no se desean. La recuperación de los isoamilenos es de aproximadamente 85% y del 15% remanente el 6% se convierte en dímero y el 9% no se puede extraer.

De una producción de 250,000 toneladas por año de gasolinas de desintegración catalítica fluidizada con un contenido del 14% en isoamilenos se pueden obtener 19,000 toneladas por año de isopreno por la extracción vía ácida, deshidrogenación con el proceso Dow que se explicará posteriormente y por destilación extractiva. El consumo de ácido se muestra en función de la capacidad de la planta para el proceso de extracción ARCO y la deshidrogenación en la gráfica siguiente (ver diagrama de flujo) (Fig. 2.9) (30).

Servicios por tonelada de isopreno

Vapor (160 psi)	4,800 Kg
Vapor (600 psi)	235 "
Agua de enfriamiento	210 m <sup>3</sup>
Electricidad	250 Kwh

### 2.3.1 Proceso de Deshidrogenación Dow

Esta deshidrogenación es un proceso catalítico en fase vapor y usa como materia prima isoamilenos extraídos por vía ácida. Este proceso se lleva a cabo a una temperatura de 550 °C y presión atmosférica. El hidrocarburo alimentado se diluye con 15 partes de agua con el objeto de reducir la presión parcial. La corriente que sale del reactor se pasa a una torre agotadora y se comprime antes de separar los productos ligeros en el sistema de absorción. El hidrocarburo es lavado para separar los carbonilos que se forman en el reactor y después se envía a las secciones de separación y recuperación. La conversión por etapa es de aproximadamente el 40% y la selectividad de isopreno es de 87.5 %.

La selectividad de la extracción con ácido sulfúrico (85%) más la deshidrogenación por éste método (87.5%) combinado con la extracción con acetonitrilo y una purificación final (99%) de un rendimiento total del 85.4% (Fig. 2.10).

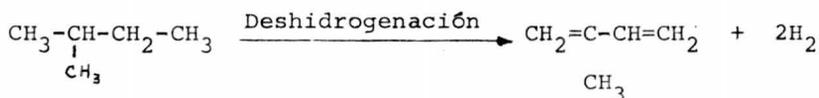
Servicios por tonelada de isopreno

Vapor (160 psi)	3,440 lb
Vapor (600 psi)	26,400 lb
Agua de enfriamiento	162,000 gal.
Electricidad	8.3 Kwh

### 2.3.2 Proceso de Deshidrogenación a Partir de Isopentano (Houdry)

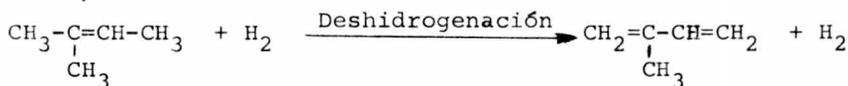
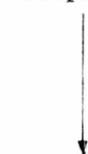
Este proceso usa como materia prima el isopentano el cuál se somete a una deshidrogenación catalítica obteniéndose así una corriente con un alto contenido de isopreno. El isopentano puede obtenerse, por ejemplo, por medio de una isomerización del pentano.

Para este caso se llevan a cabo las siguientes reacciones (31).



Isopentano

isopreno



2 metil-2 buteno

isopreno

Descripción del Proceso:

La corriente alimentada está compuesta de isopentano fresco y/o una mezcla de isopentano-isopenteno mas una recirculación que también contiene estos compuestos y que pro-

viene de la unidad de recuperación de isopreno. El isopentano se convierte a isopreno en un solo paso usando como catalizador cromo alúmina. La reacción se realiza en reactores especiales a una temperatura de 350°C y 2 lb/in<sup>2</sup> de presión produciéndose olefinas con el mismo número de átomos de carbono debido a que la separación del hidrógeno se hace con un mínimo de reacciones laterales.

Los reactores usados son de lecho fijo que operan en ciclo, lo que permite un flujo continuo de las corrientes principales del proceso.

Todas las corrientes de proceso entran en la parte superior de los reactores que después de pasar por el lecho fijo salen por medio de espreas en el fondo del reactor.

Antes de pasar a los reactores la alimentación es vaporizada suministrándole calor con una corriente de aceite apagado. Con éste se alcanza la temperatura de reacción de la mezcla bombeándose posteriormente a los reactores.

El producto de reacción que sale de los reactores se agota con una corriente de aceite por contacto directo en una columna agotadora, al salir de ésta se pasa a un compresor y se envía a la sección de recuperación que consta principalmente de una columna de absorción, una de desorción y una butanizadora en la que se recuperan los pentanos. Al final de ésta sección se obtiene como producto final, isopreno de alta pureza (99%), así como piperileno que es un subproducto y una mezcla de isopentano-isopenteno que se recircula a la parte inicial del proceso (Fig. 11) (30, 31, 33)

En la siguiente tabla se puede comparar el proceso

Houdry.

Tabla de Consumo para el Proceso

Alimentación de isopenteno t/a	45,760	90,000	125,800
Rendimiento de isopreno t/a	22,000	41,000	60,000
Vapor (160 psi)	26,200	50,000	73,000
Agua de enfriamiento (16°C) gal/min	5,370	10,000	14,600
Electricidad Kw	4,840	9,020	13,200
Combustible (millones Btu/h)	44	83	121

Fuente: (30)

### 2.3.3 Proceso de Deshidrogenación Shell para la Obtención de isopreno.

Por éste proceso se obtiene isopreno a partir de gasolinas C<sub>5</sub> de los procesos de desintegración catalítica por un método parecido al del proceso Dow solo que aquí se tiene integrado a absorción ácida de los amilenos terciarios. El isopreno crudo se purifica por el proceso de destilación extractiva usando acetonitrilo.

#### Descripción del Proceso

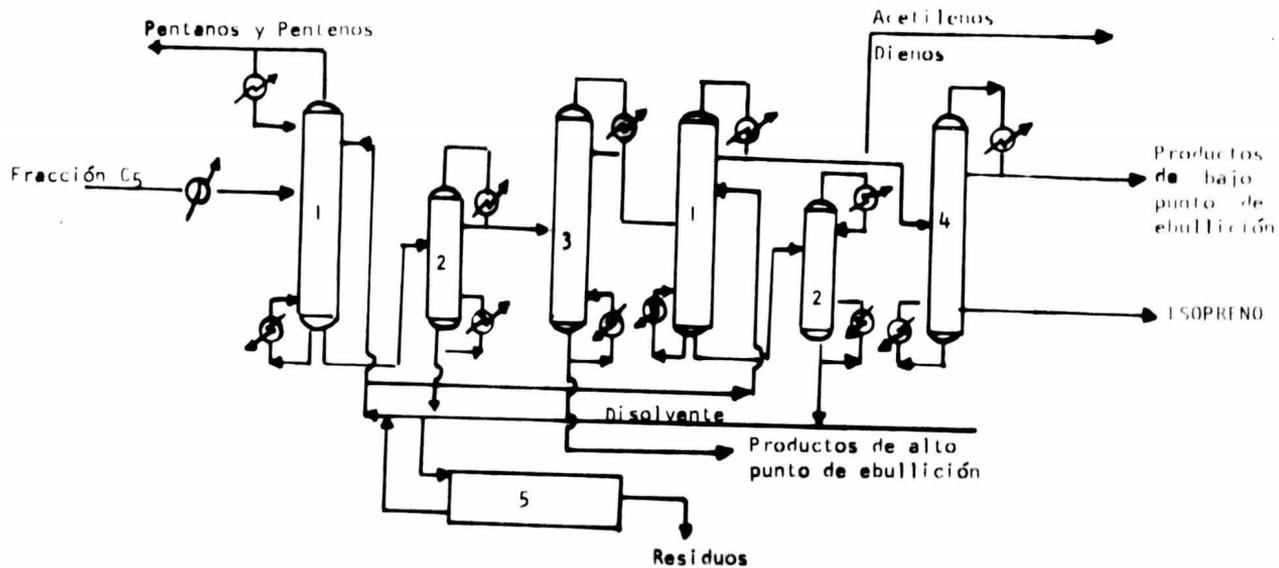
La alimentación de pentahidrocarburos se extrae con ácido generalmente con una absorción en varias etapas. La fracción de hidrocarburos que sale de la sección de absorción se lava con una solución cáustica y agua con el objeto de separar el ácido residual. Los amilenos terciarios se extraen con un solvente en una operación enversa. El disolvente después de lavarse con agua y una solución cáustica se pasa a una columna agotadora en donde se recuperan los amilenos terciarios concentrados; esta recuperación tiene un rendimiento aproximado del

75%.

En la segunda etapa de este proceso se lleva a cabo la deshidrogenación de los amilenos con lo cual se obtiene el isopreno. Los amilenos recuperados junto con la corriente de pentahidrocarburos ( $C_5$ ) que se obtienen en la unidad de purificación, se mezclan con vapor y se alimentan a un reactor catalítico en donde se lleva a cabo la deshidrogenación y se obtiene isopreno con una formación simultánea de hidrógeno, bióxido de carbono y pequeñas cantidades de hidrocarburos del tipo  $C_2$  y  $C_4$ . El calor recuperado de las corrientes que salen de los reactores puede usarse para producir vapor que puede usarse en otras partes del proceso. Los hidrocarburos  $C_4$  y  $C_5$  que contienen las corrientes que salen del reactor se recuperan en una sección de absorción y agotamiento. El gas seco que se obtiene del absorbedor generalmente es usado como combustible. El producto obtenido en la parte superior del agotador se procesa para separar los productos ligeros. Los productos ligeros se alimentan a un debutanizador en donde se recuperan las fracciones  $C_4$  por la parte superior y los fondos se recirculan al reactor. Del fondo de la columna de productos ligeros se obtiene isopreno crudo, que generalmente se purifica en una unidad de purificación de acetonitrilo (Fig. 2.12)

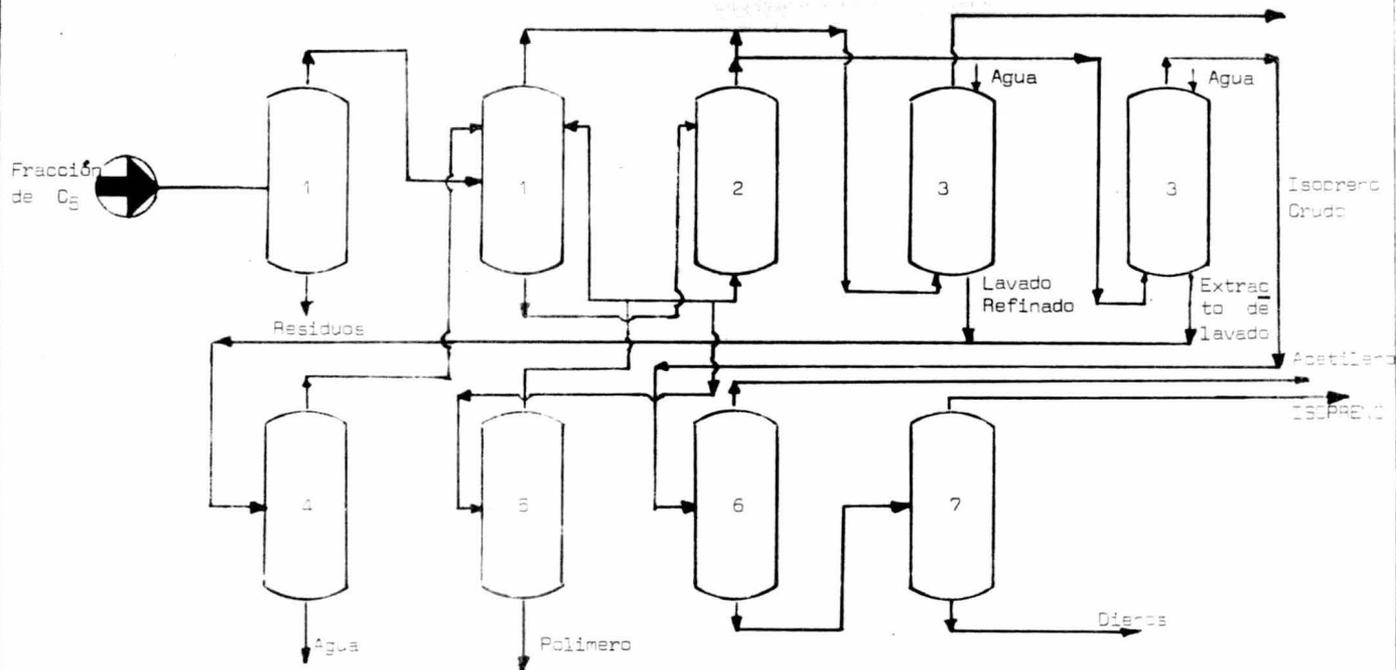
Cabe mencionar que este proceso es solo comercialmente aplicable para la producción de isopreno a partir de amilenos terciarios (32).

FIG. 2.1 .- PROCESO JAPONES



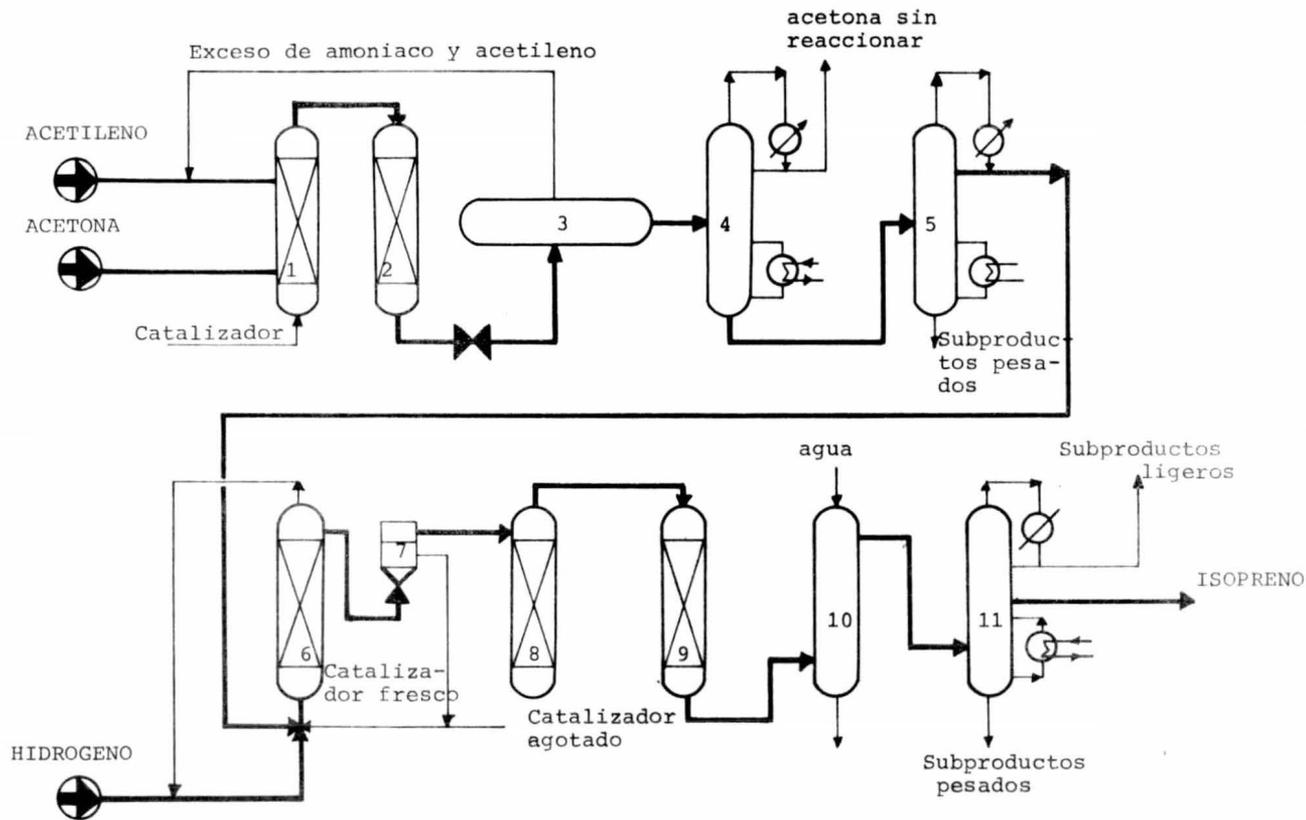
- 1.- Columnas de destilación extractiva
- 2.- Equipos de desorción
- 3.- Columnas de alta ebullición
- 4.- Columna de baja ebullición
- 5.- Equipo de purificación de disolvente

FIG. 2.2 .- PROCESO DE EXTRACCION CON ACETONITRILO



- 1.- Columna de destilación extractiva
- 2.- Columna de desorción
- 3.- Columna de lavado
- 4.- Columna de recuperación de acetonitrilo
- 5.- Columna de regeneración de acetonitrilo
- 6.- Torre de acetileno
- 7.- Torre separadora

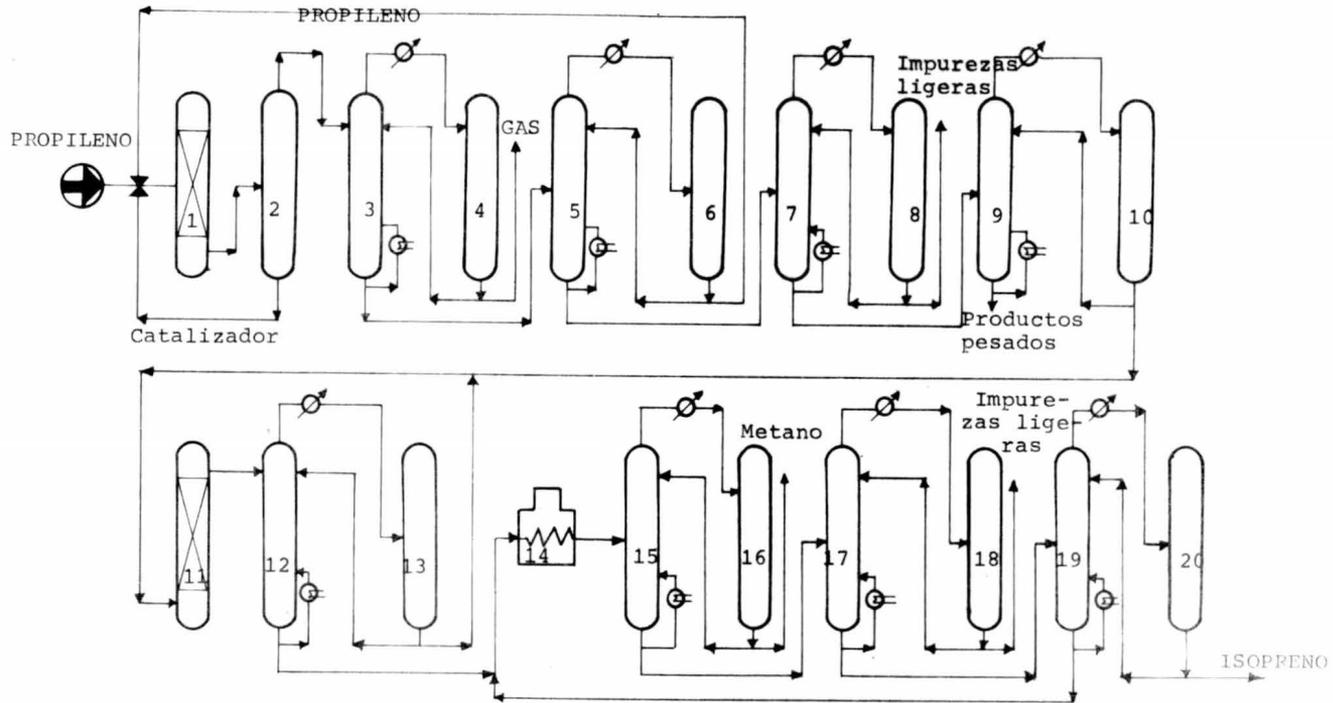
FIG. 2.3 .- PROCESO SNAM



- 1.- Reactor de etilación
- 2.- Reactor
- 3.- Tanque "FLASH"
- 4.- Columna de recuperación
- 5.- Columna de subproductos pesados
- 6.- Reactor de hidrogenación

- 7.- Centrifuga separadora de catalizador
- 8.- Evaporador de metilbutenol (MBE)
- 9.- Reactor de deshidratación
- 10.- Torre de lavado
- 11.- Columna de destilación.

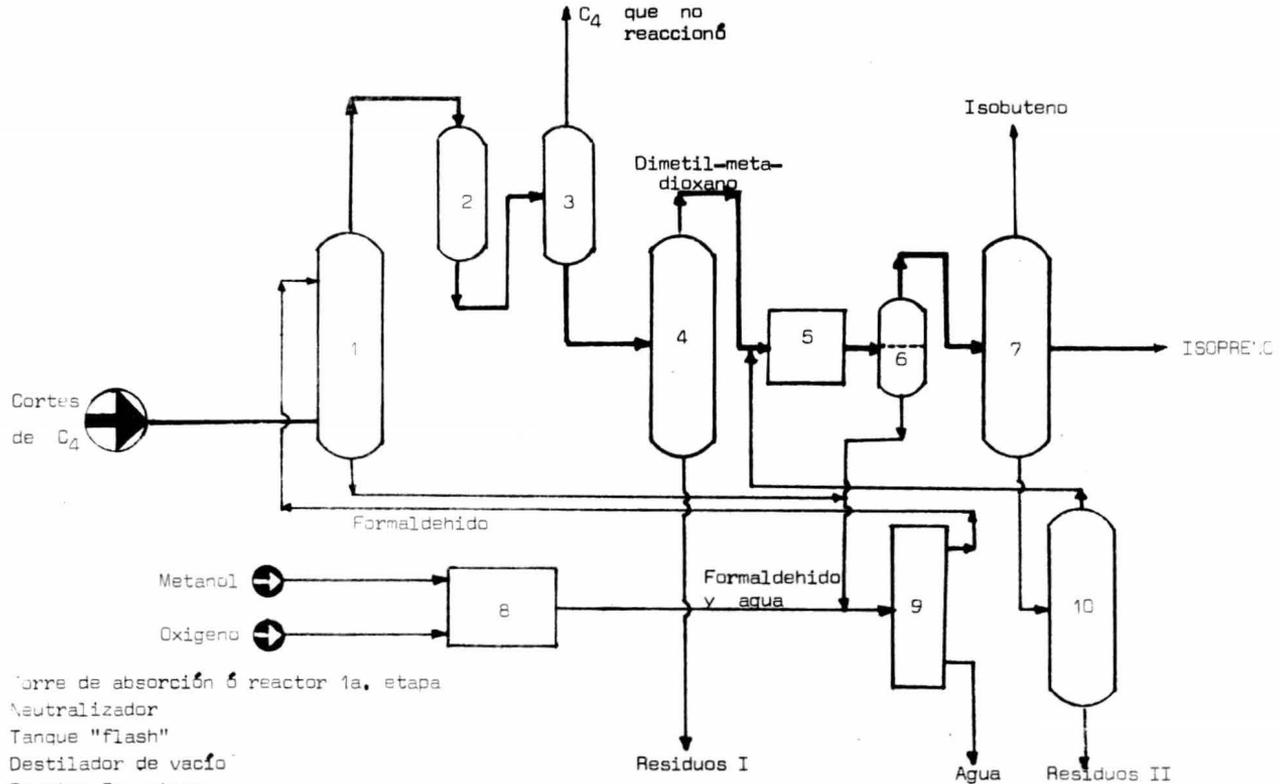
FIG. 2.4 .- PROCESO GOOD.



- 1.- Reactor de dimerización
- 2.- Torre "FLASH"
- 3.- Columna de desorción
- 4.- Columna separadora
- 5.- Recuperador de propileno
- 6.- Columna separadora
- 7.- Separador de productos ligeros
- 8.- Columna de impurezas ligeras
- 9.- Refinador
- 10.- Fraccionador

- 11.- Reactor de isomerización
- 12.- Columna separadora de isómero
- 13.- Columna fraccionadora
- 14.- Reactor de pirólisis
- 15.- Columna desmetanizadora
- 16.- Columna separadora
- 17.- Columna separadora de isopreno
- 18.- Columna separadora
- 19.- Refinador de isopreno
- 20.- Columna separadora de isopreno

FIG. 2.5 .- PROCESO DEL INSTITUTO FRANCÉS DEL PETRÓLEO



- 1.- Torre de absorción ó reactor 1a. etapa
- 2.- Neutralizador
- 3.- Tanque "flash"
- 4.- Destilador de vacío
- 5.- Reactor 2a. etapa
- 6.- Separador
- 7.- Fraccionador
- 8.- Reactor de oxidación
- 9.- Separador
- 10.- Fraccionador

FIG. 2.6 .- PROCESO MARATHON

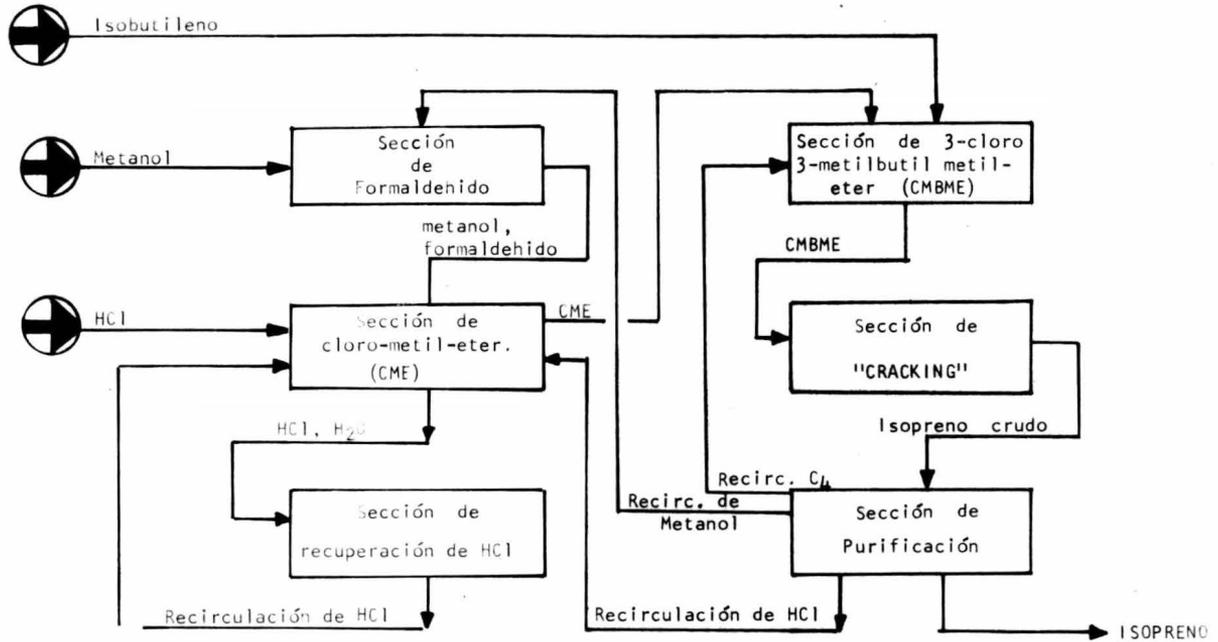


FIG. 2.7 .- PROCESO BAYER

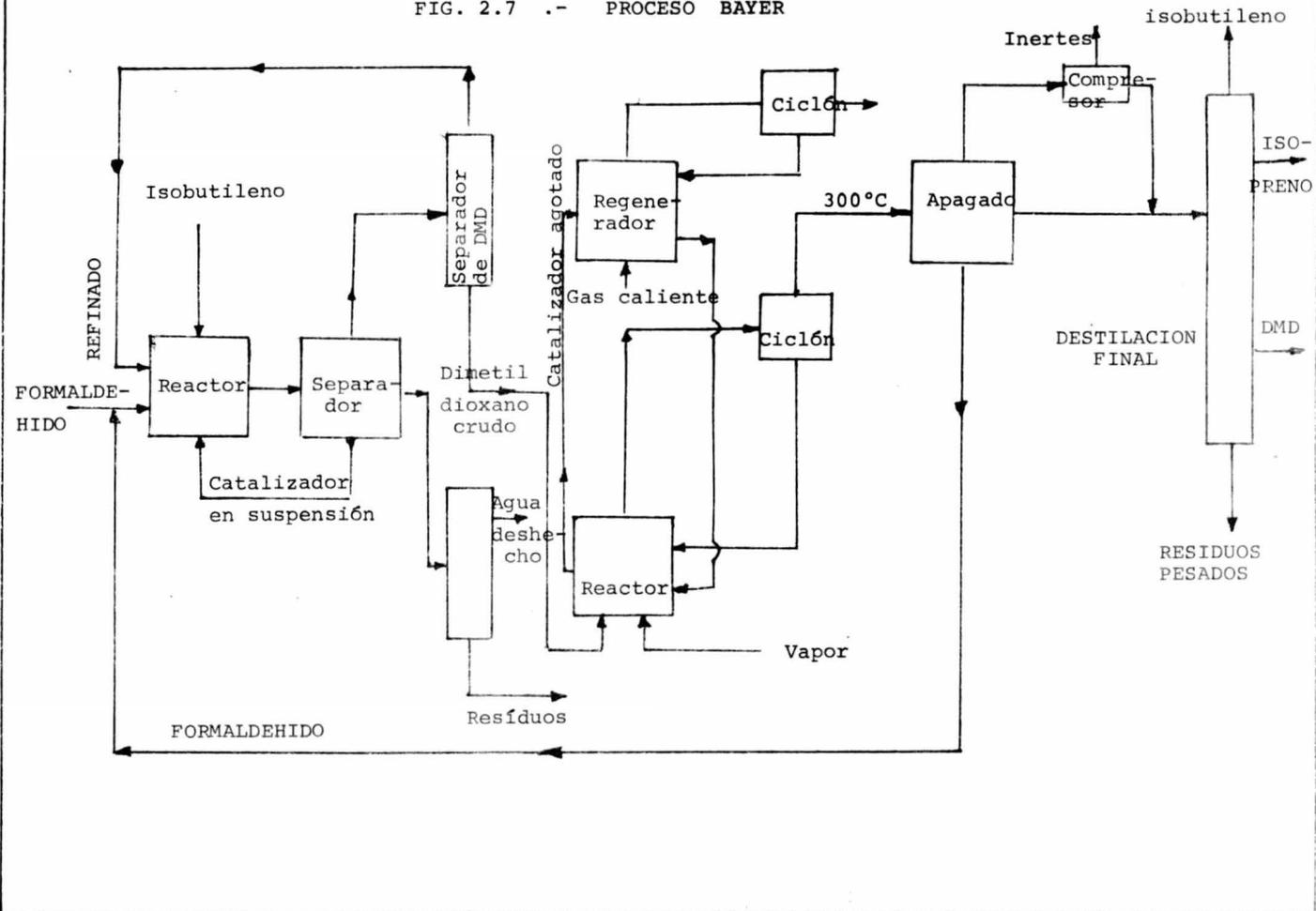
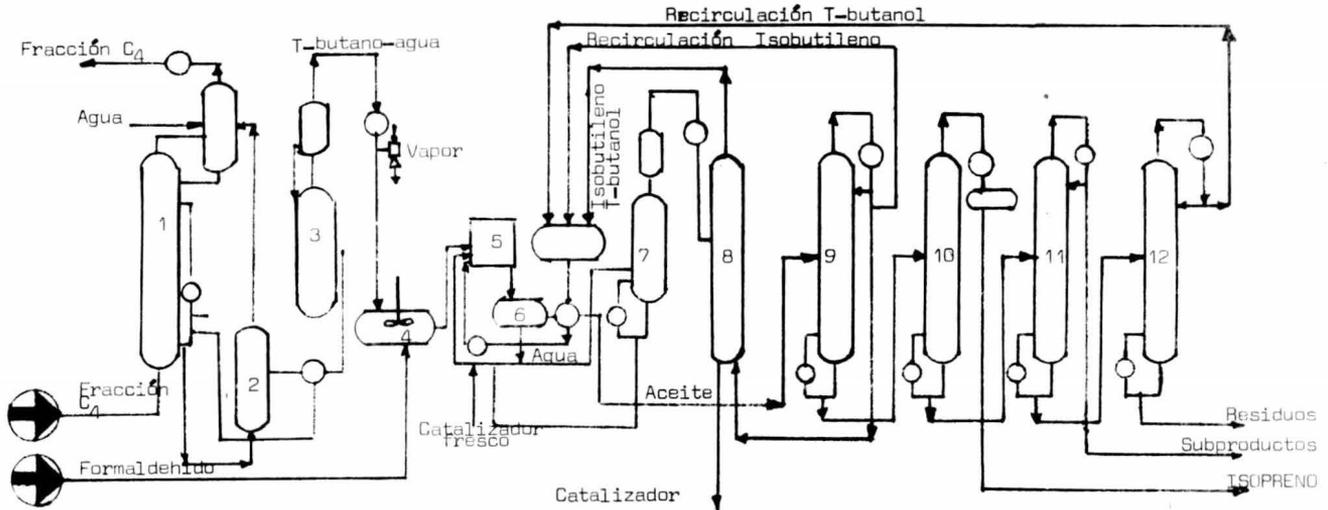


FIG. 2.8 .- PROCESO SUMITOMO



- 1.- Absorbedor
- 2.- Degasificador
- 3.- Evaporador
- 4.- Mezclador
- 5.- Reactor de síntesis
- 6.- Separador
- 7.- Evaporador
- 8.- Desorbedor
- 9.- Agotador
- 10.- Columna de destilación
- 11.- Desorbedor
- 12.- Agotador

FIG. 2.9 .- PROCESO DOW

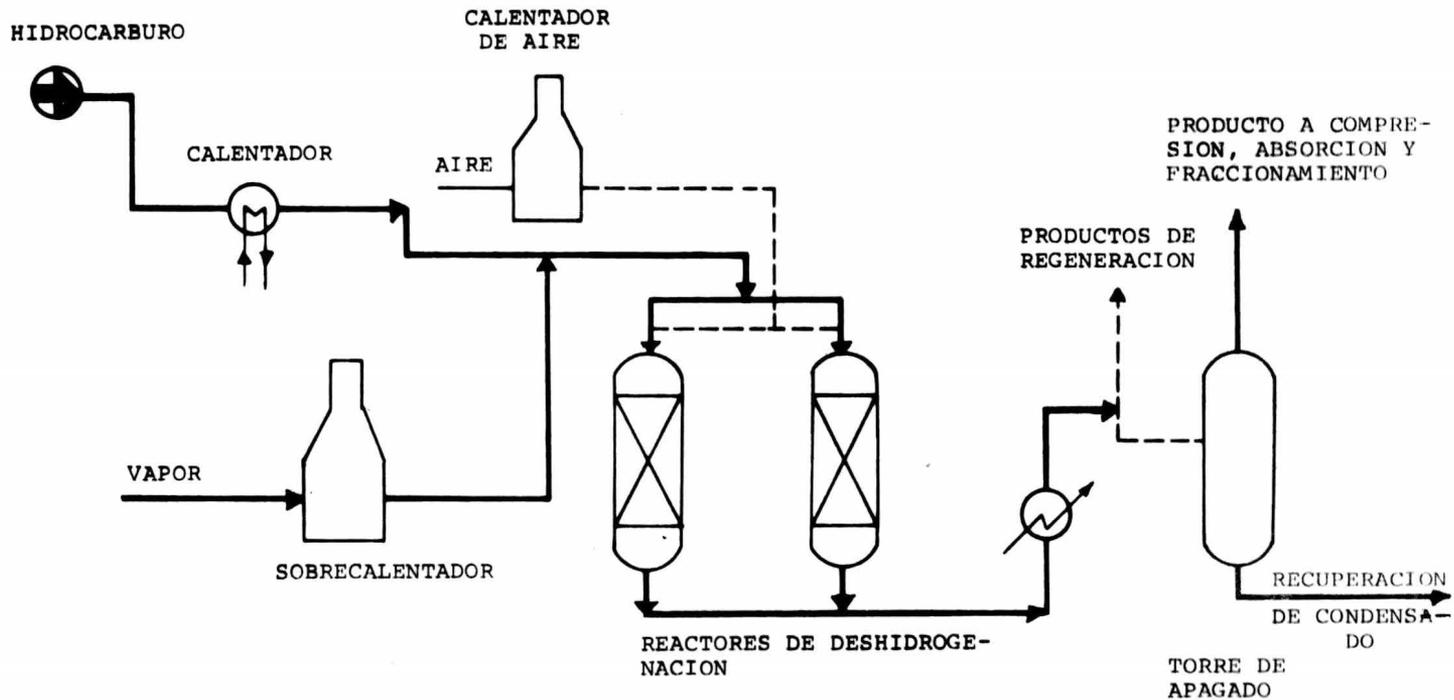
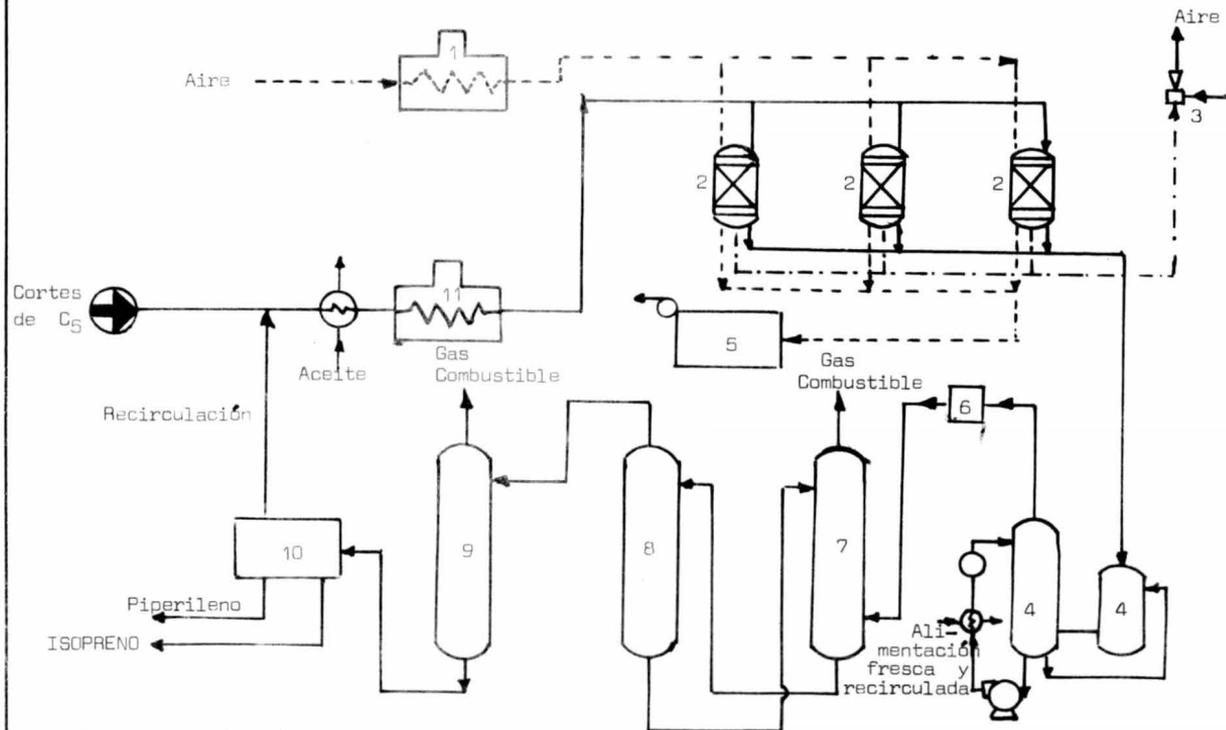
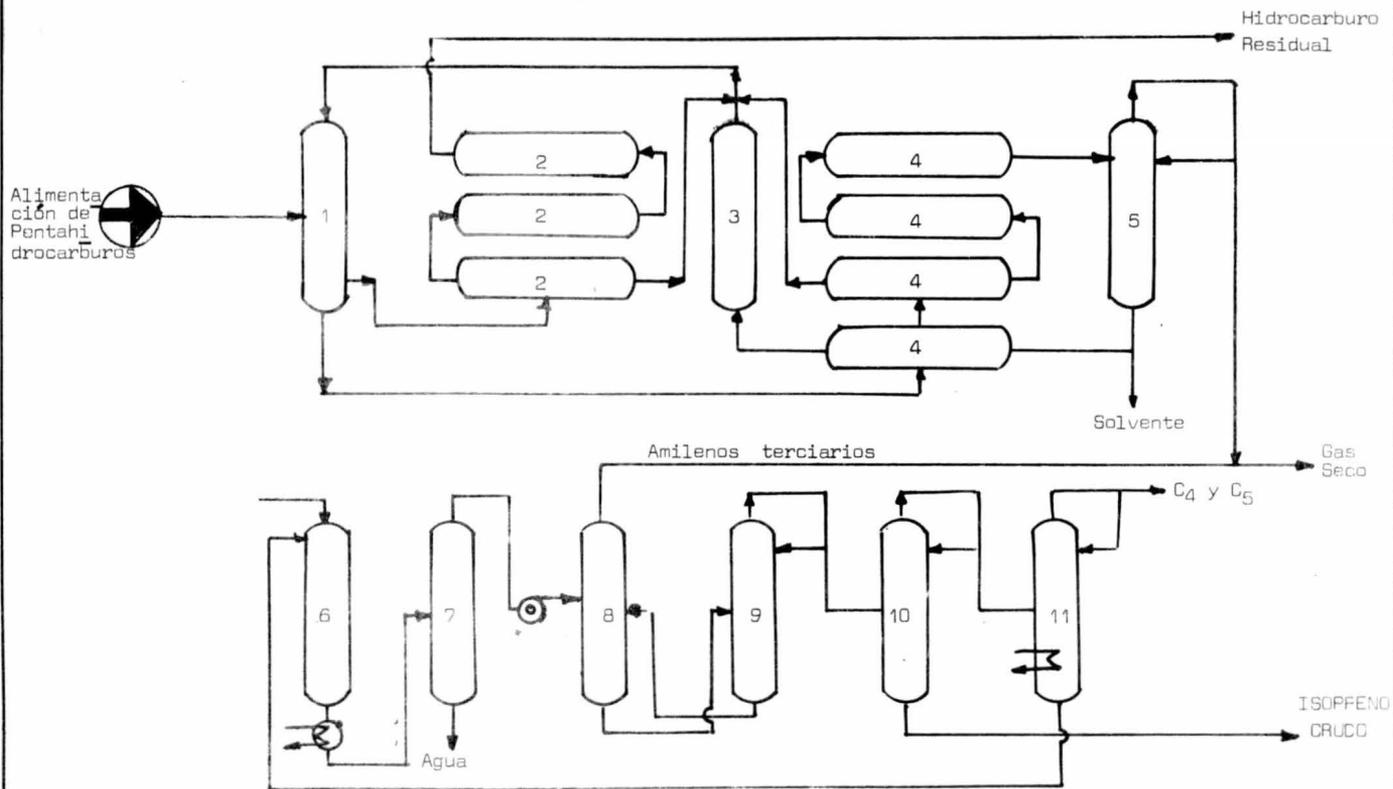


FIG. 2.10 .- PROCESO HOUDRY



- |                           |                                      |
|---------------------------|--------------------------------------|
| 1.- Calentador de aire    | 7.- Columna de absorción             |
| 2.- Reactores             | 8.- Columna de desorción             |
| 3.- Eyector               | 9.- Debutanizador                    |
| 4.- Unidad de agotamiento | 10.- Unidad purificadora de Isopreno |
| 5.- Recuperador de calor  | 11.- Calentador                      |
| 6.- Compresores           |                                      |

FIG. 2.11 .- PROCESO SHELL



- 1.- Absorción
- 2.- Lavado caústico
- 3.- Lavado
- 4.- Lavado caústico
- 5.- Agotador de solvete

- 6.- Reactor
- 7.- T. Knock out
- 8.- Absorbedor
- 9.- Agotador de aceite
- 10.- Columna de ligeros

- 11.- Debutanizador

III.- VARIACION DE LAS CAPACIDADES EN LAS PLANTAS

Desde 1958 a la fecha la industria del isopreno ha tenido un crecimiento considerable debido principalmente a la gran variedad de aplicaciones del cis-poliisopreno como sustituto del hule natural con características de calidad superiores.

Durante el año de 1958 la producción de isopreno reportada fué de 8 millones de libras y en 1964 fué de 81 millones de libras lo que significa que en ese período se incrementó a razón de 47% anualmente.

En la figura 3.1 se puede observar que en los Estados Unidos de Norteamérica durante el año de 1965 la producción de isopreno fué de 130 millones de libras y para el año de 1970 la producción fué de 450 millones de libras la cual significa un incremento de aproximadamente 28% anual.

En el período comprendido entre 1960 a 1970 la demanda del isopreno se incrementó en un 50% anualmente, en dicho período, el producto se encontraba en la etapa denominada de crecimiento rápido en una curva de ciclo de vida de un producto como se observa en la figura 3.2

Lo anterior se puede explicar ya que antes del año 1965 el 80% del cis-poliisopreno consumido en los Estados Unidos se usaba para fabricar gran variedad de artículos pero únicamente el 20% se usaba para fabricar llantas, a partir del año 1970 el porcentaje se incremento en un 40% y puede decirse que el consumo de las llantas ha tenido un aumento considerable.

La demanda mundial del hule se ha incrementado anualmente en un 6% y la producción del hule natural sólo se ha incrementado en un 2%, por lo que el porcentaje faltante se debe cubrir

con hule sintético y esta es otra de las razones por las cuales la producción de isopreno ha tenido que incrementarse.

Puede decirse que la etapa de crecimiento rápido mostrada en la figura 3.2 en la cual se representa un modelo del ciclo -- de un producto tiene las siguientes características:

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

Las características anteriores provocan que en el área de investigación se busquen nuevos procesos y se traten de mejorar los ya existentes tomando como base la experiencia que ha aportado cada uno de ellos.

A continuación se describen cada uno de los puntos anteriores por medio de gráficas y datos tabulados obtenidos de la literatura.

En la figura 3.3 se muestra como ha disminuido el precio de venta del isopreno en los Estados Unidos, durante el año de 1958 el precio promedio fué de 25 centavos de dolar por libra -- (\$ 6.90 pesos por kilogramo) y para 1970 el precio promedio fué de 10 centavos de dolar por libra.

En la figura 3.4 se muestra el precio de venta del isopreno en función de la capacidad de la planta con una recuperación del 20% de la inversión inicial y sin incluir los impuestos. Por ejemplo para una planta de una capacidad de 44 millones de li---

bras por año el precio de venta requerido con las condiciones mencionadas anteriormente fluctúa entre 11 y 14 centavos por libra; y para una planta de 130 millones de libras por año, el precio disminuye de 2 a 3 centavos por libra.

En la tabla 3.1 se tabulan los datos recopilados de la literatura en donde aparece la compañía, su localización, el país, capacidad, el proceso utilizado y el año en que empezaron a producir. En las tablas subsecuentes se clasificaron los datos de acuerdo al tipo de proceso utilizado para cada una de las compañías con el objeto de trazar las gráficas de capacidad contra tiempo con las cuales obtenemos la historia de la variación de la capacidad en las plantas durante el período de 1958 a 1973.

En la fig. 3.5 se observan las curvas correspondientes a cada uno de los procesos (sintéticos, extracción, y deshidrogenación) en donde se ve claramente que la capacidad ha ido incrementándose y esto se debe esencialmente a que la demanda del producto es mayor en los últimos años y las plantas se hacen más rentables a mayores capacidades; éste fenómeno lógicamente va acompañado del desarrollo de nuevas tecnologías.

Se puede apreciar que el incremento de la capacidad en cada tipo de proceso es diferente; por ejemplo, los procesos de extracción empezaron a producir industrialmente a partir de 1970 con una capacidad media de 110 ton/día, pero ha aumentado a razón del 21.2% anual hasta el año de 1973 alcanzando una capacidad media de 180 toneladas para 1973; en cambio en los otros

dos tipos de procesos el incremento en el mismo período ha sido de 14.7 y 3.92 para los sintéticos y de deshidrogenación respectivamente; esto probablemente se deba a que estas dos últimas alcanzaron ya su madurez técnica así como comercial.

Con estas tres curvas se obtuvo una cuarta la cual representa la capacidad media instalada de las plantas productoras de isopreno en todo el mundo.

La figura 3.6 muestra la gráfica del costo de operación en función de la capacidad por la cual se justifica el aumento de capacidad en las plantas.

En la figura 3.7 se representa la curva del costo de la planta en función de la capacidad de la que se deduce que el costo aumenta en función de la capacidad pero a medida que esta va siendo mayor el incremento en porcentaje es menor; por ejemplo la diferencia en costo al paso de una planta de 100 mil toneladas por año a una de 200 mil el incremento es de 49% y el paso de una de 200 mil a una de 300 mil el aumento es únicamente del 23% hasta llegar a una capacidad en que la diferencia en costo sea mínima y esta obviamente siendo para capacidades muy altas.

TABLA 3.1 VARIACION DE LAS CAPACIDADES EN LAS PLANTAS PARA LA PRODUCCION DE ISOPRENO

Compañía	Localización	Capacidad toneladas/día	Proceso utilizado	Observaciones Arranque	Costo millones de dólares
Shell Co.	Torance, Calif. E.U.A.	50	Deshidrogenación	1958	-----
Shell Co.	Marieta, Ohio. E.U.A.	100	Deshidrogenación	1959	-----
	E.U.A.	164	Deshidrogenación	1960	-----
Idemitsu Kosan	Japón	110	Isobutileno Formaldehído	1961	-----
Shell	E.U.A.	164	-----	1962	-----
Goodyear-SD	Beaumont, Tex. E.U.A.	90	Propileno	1964	-----
Goodyear-SD	Beaumont, Tex E.U.A.	123	Propileno	1965	-----
The Power As Corp. Ltd.	Volgogrado Unión Soviética	---	Isobutileno Formaldehído	1966	-----
Enjay	Baton Rouge, La. E.U.A.	12.3	Subproducto de cracking	1967 planta piloto	-----
Goodyear	Beaumont, Tex. E.U.A.	136.0	Propileno	1967	-----
Shell	Marietta, Ohio E.U.A.	123.0	Deshidrogenación de isoamilenos	1967	-----
Gudrich Gulfé	Por Neches, Tex. E.U.A.	136.0	Deshidrogenación. de isoamilenos.	1968	-----
-----	Rusia	2x136.0	Isobutileno Formaldehído	1968	
Inst. Frances del Petróleo	Lacq Francia	1.0		1968 Planta piloto	-----

Compañía	Localización	Capacidad Toneladas/día	Proceso utilizado	Observaciones Arranque	Costo millones de dólares
Japanes Geon Co.	Misushima Japón	123.0	Extracción Com D.M.F. (Dimetil Formamida)	1970	\$ 6.4
Takeda Chemical Industries	Japón	164	Isobutileno Formaldehído	1971	\$11.7
SNAM Progetti	Ravenna Italia	82	Acetona-Acetileno	1971	-----
-----	Rusia	164	Extracción de hidrocarburos C <sub>5</sub> usando acetonitrilo	1971	-----
Kuraray Co.	Japón	82	Formaldehído isobutileno	1972	-----
Tonen Petro chemical Co.	Kawasaki Japón	55.0	Extracción	1972	-----
Erdoelchemie	Koln/Worringen Alemania	219.0	Extracción de hidrocar- buros C <sub>5</sub>	1972	-----
Shell Co.	Pernis Noruega	273.0	Deshidrogenación de isoamilenos	1972	-----
Japan Synthetic Rubber	Japón	82.0	Extracción de corrientes de hidrocarburos C <sub>5</sub> con DMF	1972	-----
Enjay	E.U.A.	164	Extracción de hidrocarburos C <sub>5</sub> de cracking-catalítico fluidizado	1972	-----
Ameripol Goodrich	Port Neches U.S.A.	150.0	Deshidrogenación de isoamilenos	1972	-----
SNAM	Italia	82.0	Acetona acetileno	1972	-----
Sumitomo Chemical Co.	Osaka Japón	82.0	Sumitomo	1972	\$ 7.0
Instituto Venezo- lano del Petróleo	El Tablazo Venezuela	260.0	I.F.P. Isobutileno Formaldehído	1973	-----
Nippon Polyiso prene Co.	Kashima Japón	82.0	I.F.P. Isobutileno Formaldehído	1973	\$ 10.7
Vulcan Cincinnati, Inc.	-----	-----	Marathon Oil Process	1973	-----
Fedolchemie	Alemania	219.0	BASF	1973	-----

FIG. 3.1 .- PRODUCCION DE ISOPRENO EN E.U.A.

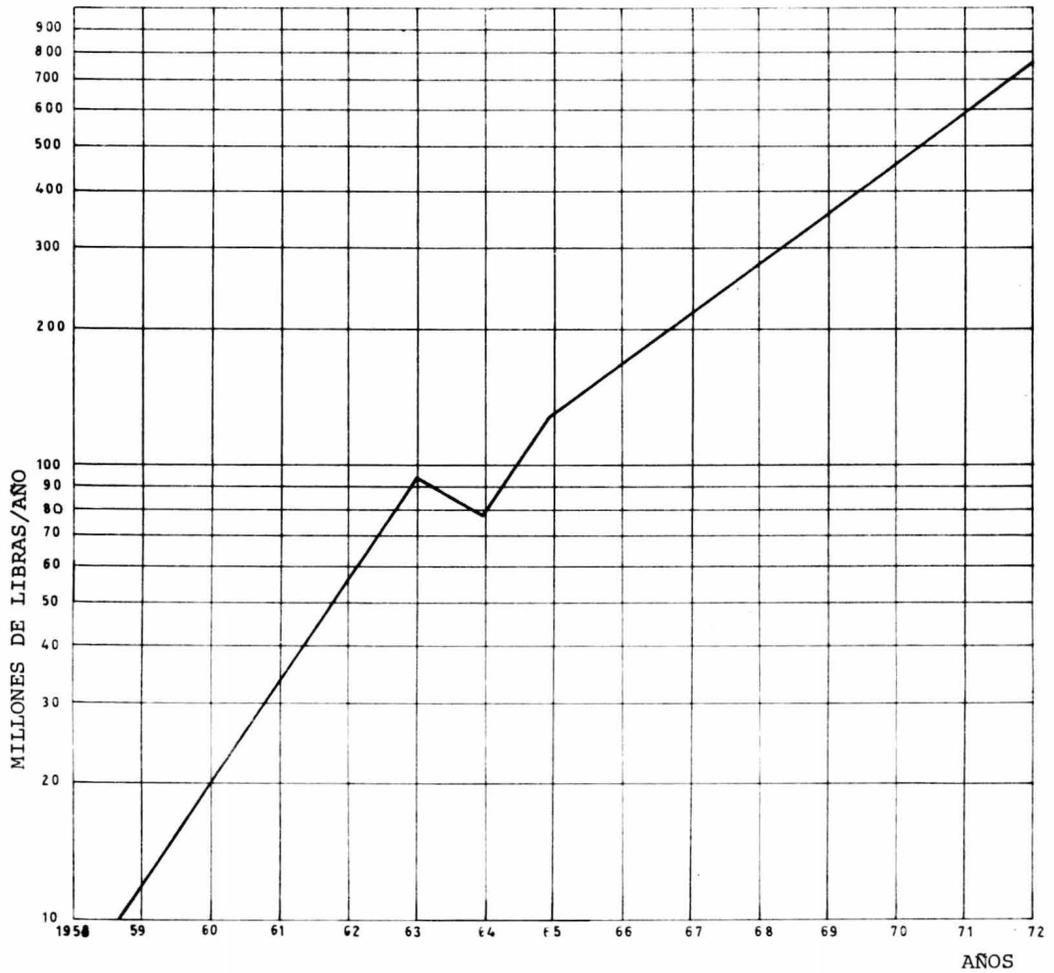


TABLA 3.2 CAPACIDAD VS. TIEMPO Y TIPO DE PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ISOPRENO.

Año	Toneladas/año	Toneladas/día	Tipo de Proceso	País
1958	18 000	50.0	D	E.U.A.
1959	18 000	50.0	D	E.U.A.
1959	36 000	100.0	D	E.U.A.
1960	60 000	164.0	D	E.U.A.
1961	40 000	109.5	S	Japón
1961	20 000	55.0	S	E.U.A.
1962	20 000	55.0	S	E.U.A.
1964	33 000	90.0	S	E.U.A.
1964	30 000	82.0	S	Italia
1965	45 000	123.0	S	E.U.A.
1965	60 000	164.0	S	Italia
1966	50 000	136.0	S	Rusia
1967	45 500	124.0	S	E.U.A.
1967	50 000	136.0	S	E.U.A.
1967	18 200	50.0	D	E.U.A.
1968	47 000	130.0	D	E.U.A.
1968	60 000	164.0	S	E.U.A.
1968	50 000	136.0	S	Rusia
1969	50 000	136.0	S	Rusia
1970	45 000	123.0	E	Japón
1970	30 000	82.0	S	Japón
1970	20 000	50.0	E	Japón
1970	30 000	82.0	S	Italia
1970	50 000	136.0	E	Alemania

1971	45 000	123.0	E	Japón
1971	50 000	136.0	S	Rusia
1971	30 000	82.0	S	Italia
1971	60 000	164.0	E	Rusia
1972	60 000	164.0	E	E.U.A.
1972	80 000	219.0	E	Alemania
1972	50 000	136.0	S	Rusia
1972	45 000	123.0	E	Japón
1972	30 000	82.0	E	Japón
1972	63 000	172.0	D	E.U.A.
1972	55 000	150.0	D	E.U.A.
1972	70 000	191.0	D	Noruega
1973	70 000	191.0	D	Noruega
1973	60 000	164.0	S	E.U.A.
1973	95 000	260.0	S	Venezuela

Abreviaciones:

S: Procesos sintéticos

D: Procesos de deshidrogenaciones

E: Procesos de extracción.

TABLA 3.3 CAPACIDAD DE PLANTAS VS. TIEMPO DE LOS PROCESOS SINTETICOS.

Año	TON/AÑO	TON/DIA
1961	30 000	82
1962	30 000	82
1963	30 000	82
1964	31 000	85
1965	45 500	124
1966	47 000	128
1967	47 000	130
1968	54 000	148
1969	54 500	148
1970	58 000	160
1971	72 000	197
1972	95 000	211
1973	95 000	260
1974*	95 000	260
1975*	95 000	260

\*Datos estimados.

TABLA 3.4 CAPACIDAD PROMEDIO VS. TIEMPO DE LOS PROCESOS DE EXTRACCION.

Año	TON/AÑO	TON/DIA
1970	38 000	104
1971	52 000	143
1972	53 500	147
1973	66 500	182

TABLA 3.5 CAPACIDAD PROMEDIO DE PLANTAS VS. TIEMPO DE  
LOS PROCESOS DE DESHIDROGENACION.

Año	TON/AÑO	TON/DIA
1958	27 500	75
1959	27 500	75
1960	48 500	132
1961	48 500	132
1962	48 500	132
1963	48 500	132
1964	48 500	132
1965	48 500	132
1966	48 500	132
1967	48 500	132
1968	54 000	147
1969	54 000	147
1970	54 000	147
1971	54 000	147
1972	62 500	171
1973	77 500	212

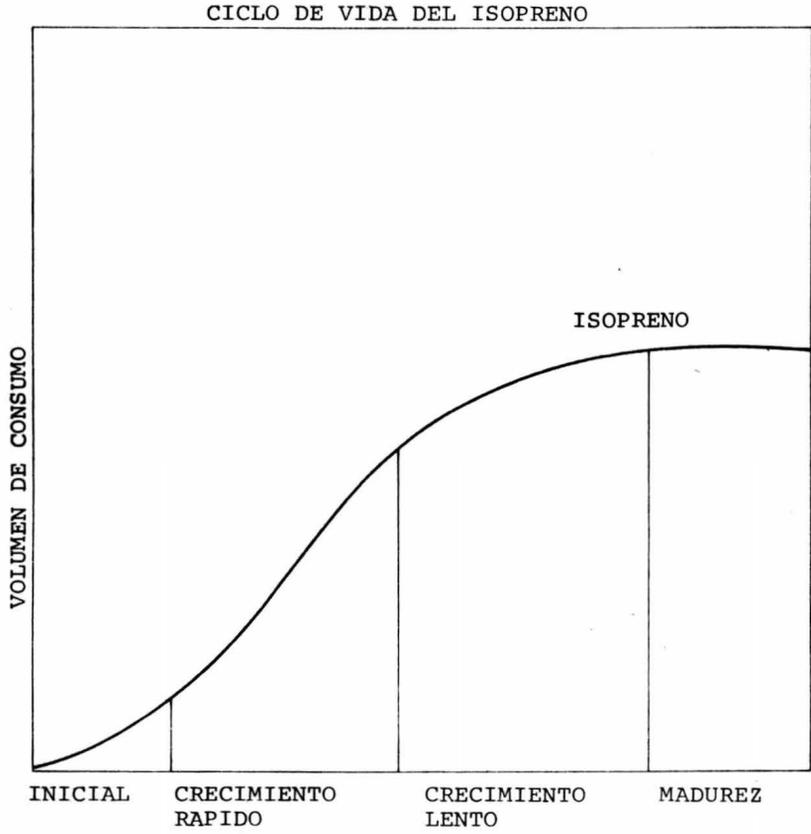


FIG. 3.3 .- PRECIO DE VENTA DEL ISOPRENO

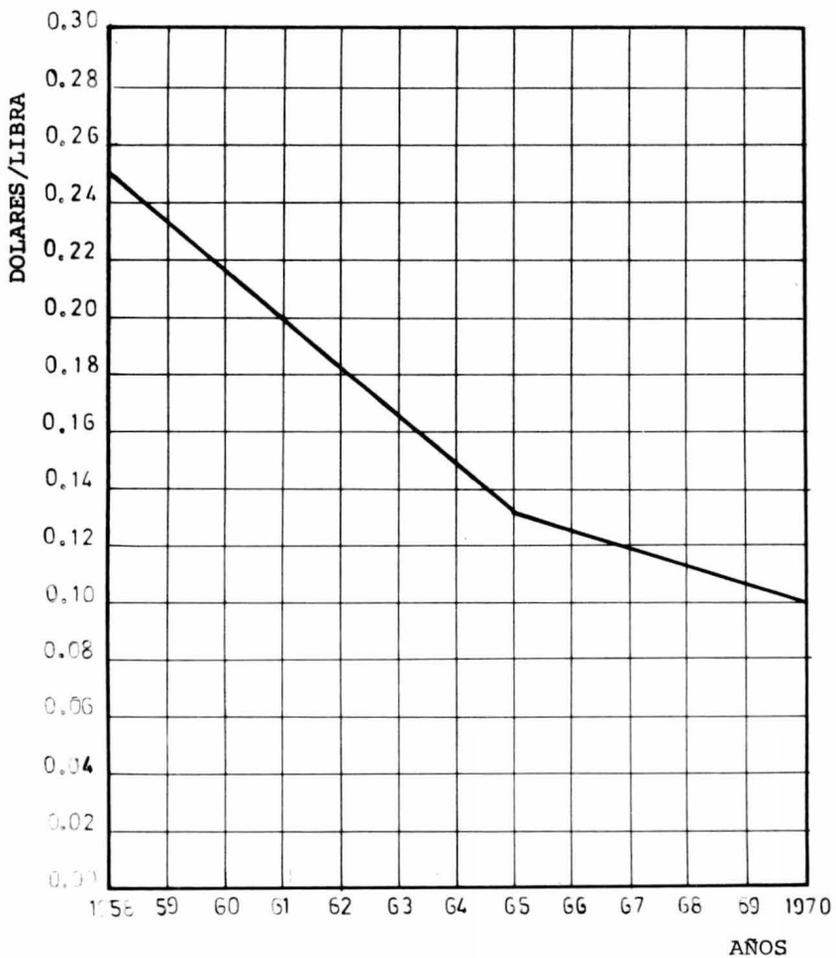


FIG. 3.4 . - PRECIO DE VENTA DEL ISOPRENO vs.  
CAPACIDAD DE PLANTA

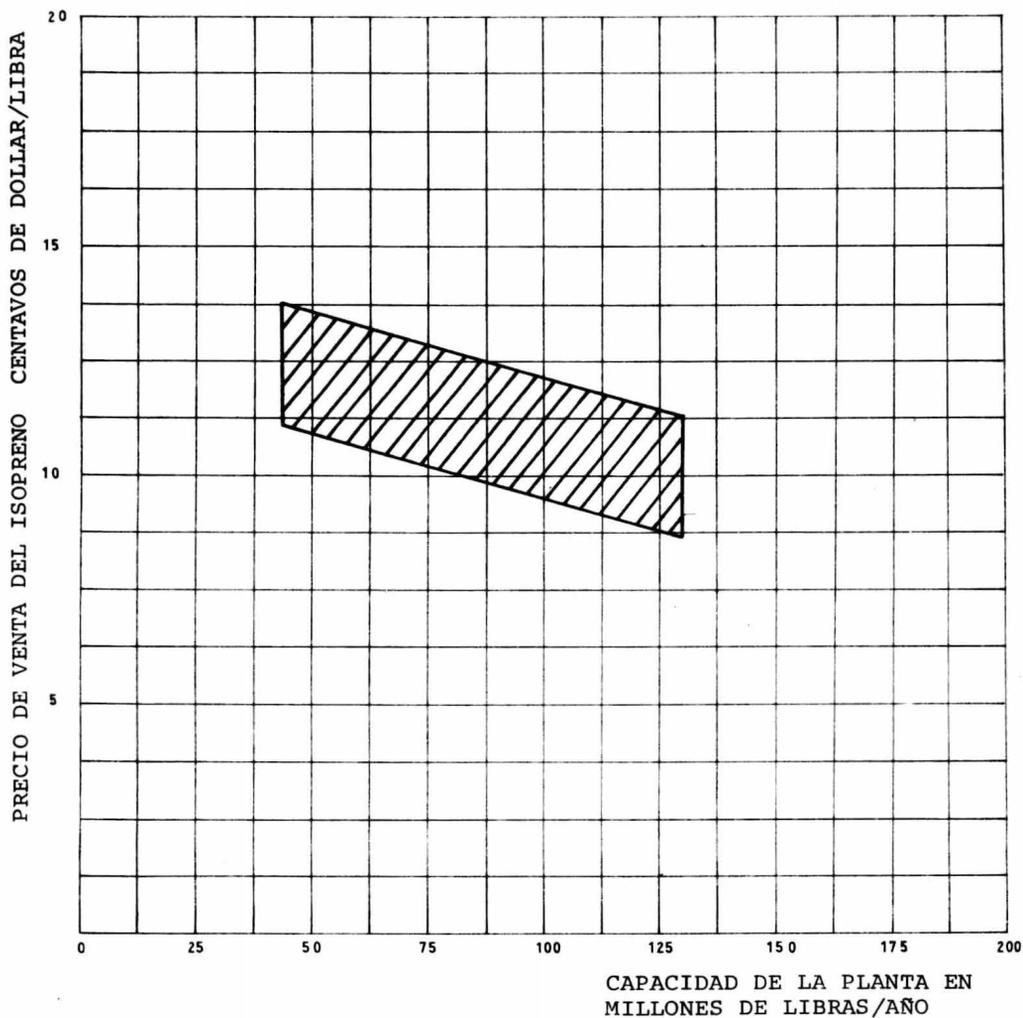


FIG. 3.5 .- PROCESOS PARA LA OBTENCION DE ISOPRENO  
CAPACIDAD vs. TIEMPO

- Procesos Sintéticos  $y = 66.05 + 0.0381x + 0.65x^2$
- - - Procesos de Extracción  $y = -410.1 + 52.8x - 1.0x^2$
- Procesos de Deshidrogenación  $y = 85.15 + 6.53x + 0.0055x^2$
- - - Capacidad media total instalada para los procesos anteriores  $y = 107.3 - 5.97x + 0.768x^2$

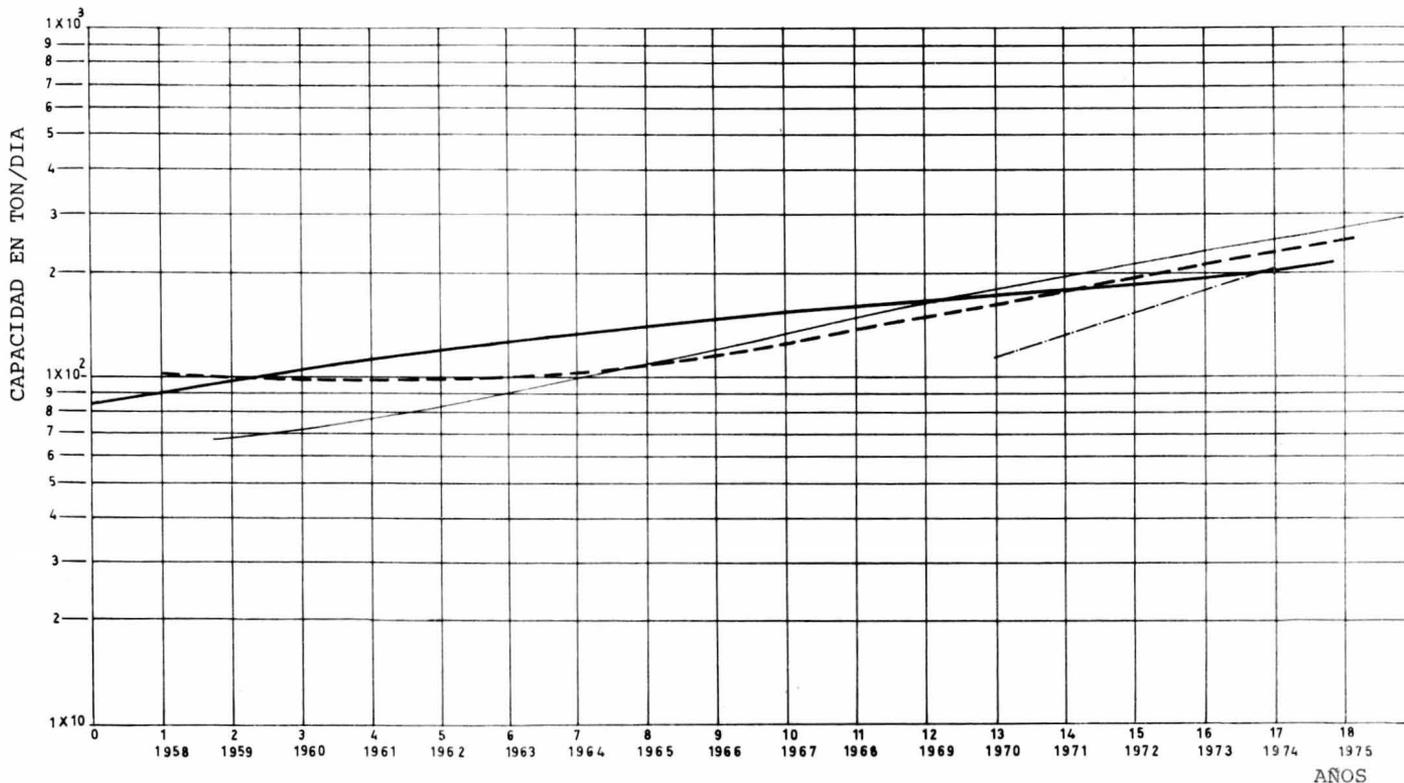


FIG. 3.6 .- GRAFICA DE COSTO DE OPERACION VS. CAPACIDAD

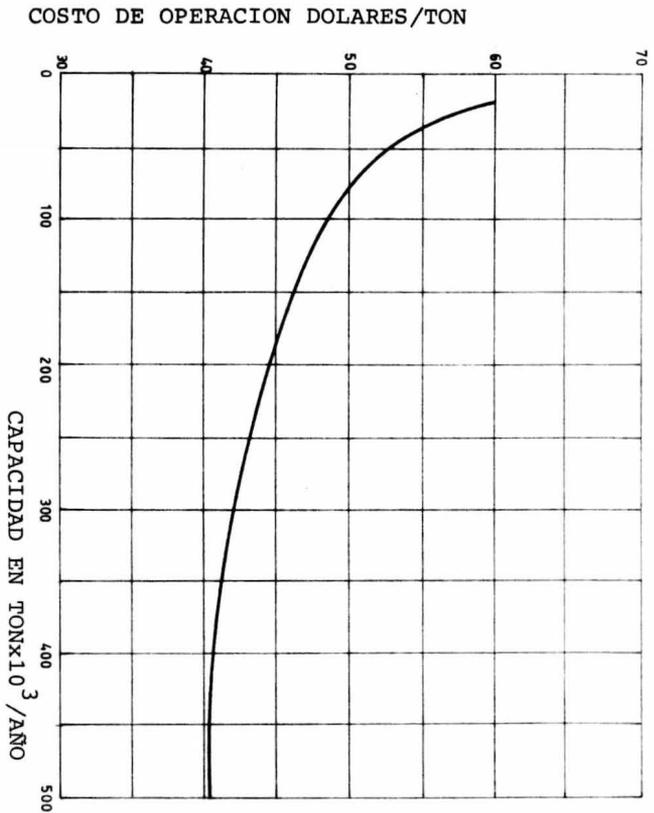
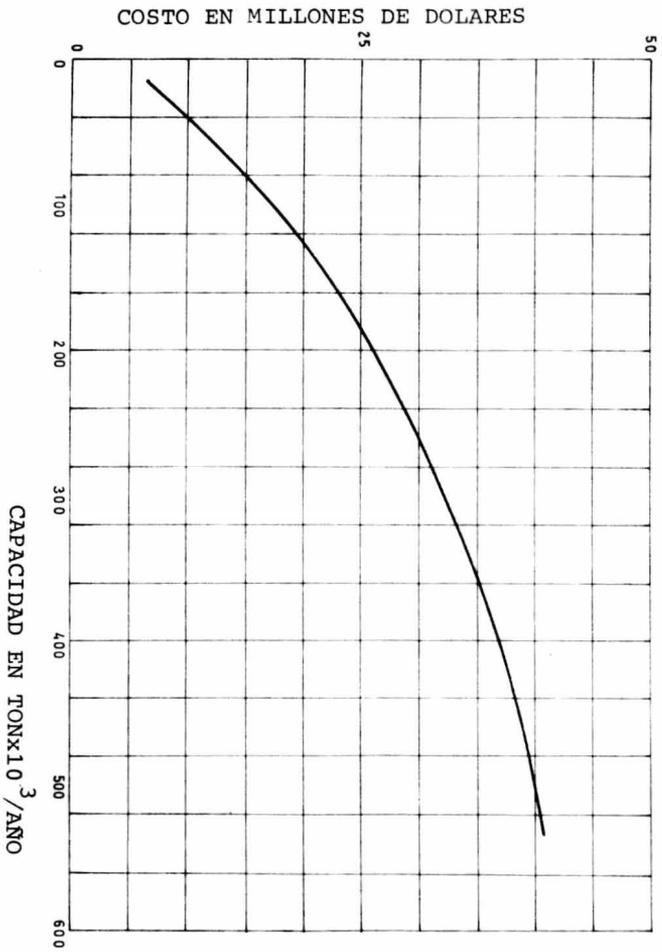


FIG. 3.7 .- GRAFICA DE CAPACIDAD VS. COSTO DE PLANTAS



IV.- FACTORES LIMITANTES

Un factor limitante es aquella variable que hace que un proceso sea menos eficiente en su operación así como lo que -- provoca un aumento en la inversión inicial. Debido a esto es necesario hacer un análisis de dichas variables en cada uno de los procesos con lo que se podrá determinar que factores pueden eliminarse ya sea parcial o totalmente creándose de esta manera un cambio en el proceso hasta llegar a optimizarlo tanto técnico como económicamente. A estos cambios se les denominarán invocaciones tecnológicas.

A continuación se describen los factores limitantes para cada uno de los procesos descritos en el capítulo II.

#### 4.1 PROCESOS DE EXTRACCION

##### 4.1.1 Proceso Japonés (extracción de isopreno con dimetil formamida).

Los factores limitantes son los siguientes:

- a) Uno de los grandes problemas que se presentan al diseñar una planta y que podría traer problemas en la operación es el preveer la formación de polímeros de dienos.
- b) La concentración del ciclo-pentadieno en el isopreno debe ser menor de 1 ppm ya que la mayor parte del -- isopreno se destina a la producción del poliisopreno y el catalizador para la producción de dicho polímero podría desactivarse.
- c) La temperatura en las columnas de destilación extractiva debe de mantenerse en un rango de 45 a 60°C a una presión promedio durante todo el proceso de 7 -- lb/in<sup>2</sup> manométricas (0.49 Kg./Cm<sup>2</sup>).
- d) El consumo de vapor es relativamente alto en comparación a otros procesos.
- e) La corrosión del equipo debido a la dimetil formamida si no se controlan correctamente las condiciones de operación.

#### 4.1.2 Proceso de extracción de isopreno con acetonitrilo.

- a) La corriente de desintegración por vapor de nafta -- usada como materia prima representa entre el 5 y 20% de la cantidad de etileno producido y la cantidad de isopreno contenido en dicha corriente es de aproximadamente el 14% por lo cual es necesaria una capacidad de 750,000 ton/año de etileno para obtener ---- 20,000 ton/año de isopreno, debido a esto la planta de etileno de donde se obtenga la materia prima deberá encontrarse relativamente cerca para no elevar el costo de producción.
- b) De acuerdo a las evaluaciones hechas por las compañías operando actualmente con este tipo de procesos para que una planta se justifique económicamente la capacidad mínima instalada debe ser de aproximadamente 30,000 ton/año de isopreno.
- c) Otro de los factores de importancia es la necesidad de separar, de la alimentación, el ciclopentadieno -- así como las fracciones de  $C_6$  con el objeto de eliminar las incrustaciones en los equipos de calentamiento.
- d) La destilación de los pentahidrocarburos presenta -- cierto grado de dificultad debido que los 12 compuestos de este tipo, incluyendo al isopreno, presentes en una corriente tienen puntos de ebullición muy cercanos (entre 27.9 y 49.3°C) y además el isopreno con punto de ebullición de 34.1°C forma azeótropos con -- cuatro de los compuestos.

#### 4.2 PROCESOS SINTETICOS

##### 4.2.1 Proceso SNAM

- a) Puede decirse que el principal factor limitante para este proceso la constituye el aspecto de las materias primas ya que aparte que se requieren de gran -- pureza debido a que el diseño de la planta es específico para las condiciones de alimentación su disponibilidad

bilidad es baja y sus precios relativamente elevados. Para el caso de la acetona su demanda ha sido incrementándose en los últimos años de tal manera que es mayor que su producción lo cual se ve directamente reflejado en su precio de venta. El acetileno también tiene un precio de venta elevado ya que en algunos casos sólo se justifica su producción si se producen algunos de sus derivados, cabe mencionar que para este caso se presenta un atenuante ya que su consumo está muy cerca del teórico el cual es de 38.5 Kg. por 100 Kg. de isopreno producido.

- c) En el aspecto técnico las limitantes de este proceso son muy bajas sin embargo es necesario conocer las condiciones a los que se llevan a cabo una de las tres reacciones, por lo cual se describen a continuación:

Etilación.- En esta reacción que se realiza en la primera etapa se hacen reaccionar acetona y acetileno para obtener metil butinol a una temperatura que varía entre 10 y 40°C a una presión de 20 Kg/Cm<sup>2</sup> recomendándose usar amoníaco líquido como disolvente ya que el agua aunque es un disolvente altamente polar favorece las reacciones iónicas.

El mecanismo de reacción es muy complicado y diferente al que se observa para el caso de disolventes orgánicos ya que puede efectuarse en un medio que no sea estrictamente anhidro.

El metil butinol obtenido en la reacción se purifica por destilación y se extrae como azeótropo junto con agua. (12) (13).

Hidrogenación selectiva. La mezcla azeotrópica de metil butinol y agua se hace reaccionar con hidrógeno a una presión que puede variar de 5 a 10 Kg/Cm<sup>2</sup> con un rango de temperatura de 30 a 80°C se usa paladio coloidal como catalizador con un soporte adecuado en presencia de un inhibidor.

Con esto todo el metil butinol se convierte a metil butenol junto con un 1% de metil butanol.

La concentración de metil butinol obtenido de la primera etapa determina la vida del catalizador de hidrogenación.

Deshidratación.- El metil butinol se pasa en forma de vapor, formando un azeótropo con el agua, sobre alúmina de alta pureza a una temperatura entre 260°C con lo que se obtiene isopreno con un alto grado de pureza y sólo es necesario lavarlo con agua para separar los subproductos.

El catalizador se puede regenerar aproximadamente diez veces por combustión de los productos carbonosos que se depositan en la superficie.

#### 4.2.2 Proceso Goodyear-Scientific Design

- a) El propileno debe ser de una alta pureza debido a que el tripropil aluminio presenta una gran actividad hacia los compuestos polares y el oxígeno, si no se toma esta precaución se tendrá un excesivo consumo de catalizador en la etapa de dimerización.
- b) El catalizador debe ser completamente selectivo para llevar a cabo la dimerización ya que para obtener el isopreno por pirólisis se requiere 2-metil 2-pentano únicamente ya que por ejemplo, la pirólisis del 2-metil 1-penteno produce isobutileno y etileno.
- c) La isomerización es complicada debido a que se puede presentar una polimerización y esto lo debe evitar completamente el catalizador que debe ser escogido adecuadamente. La reacción de isomerización se lleva a cabo a temperaturas de 150 a 300°C con espacios velocidades en horas entre 0.5 a 15.
- c) La pirólisis del 2-metil 2-penteno presenta bajos rendimientos produciéndose subproductos principalmente del tipo acetilénicos. Esta reacción se realiza en un rango de temperatura entre 650 y 800°C y tiempos de residencia entre 0.05 a 0.30 segundos y se usa un sistema de destilación para obtener el isopreno y

y separar el metano gaseoso del combustible y recuperar el metil 2 pentano que no reaccionó y recircularlo posteriormente.

#### 4.2.3 Proceso IFP

- a) Entre los factores limitantes mas importantes a considerar se encuentra el de la materia prima.  
En primer término el formaldehído que se obtiene generalmente por una oxidación controlada del metanol no puede ser transportado debido a que presente una tendencia a polimerizarse a temperatura ambiente, lógicamente esto aumenta el precio y es un factor que no puede considerarse tan a la ligera por lo que al empezar a diseñar una planta debe pensarse en la posibilidad de integrar una sección productora de formaldehído usando como materia prima metanol que puede obtenerse de gas natural.
- b) Por lo que respecta al isobutileno se puede decir que se tiene una ventaja ya que no es necesario tenerlo 100% puro esto se debe a que todos los hidrocarburos saturados no reaccionan con el formaldehído, aunque si los saturados, pero lo hacen con diferentes velocidades de reacción más bajas que el isobutileno. Ya que el isobutileno reacciona mucho mas rápido que otras olefinas del tipo  $C_4$  (o diolefinas) basta con ajustar el tiempo de residencia con respecto al isobutileno. La relación de conversión permisible del isobutileno esencialmente depende de la cantidad relativa de olefinas que estén presentes en el corte de hidrocarburos  $C_4$ .
- c) Un factor limitante importante es que se debe controlar la temperatura (abajo de  $100^\circ C$ ) en la torre de absorción, así también la distribución de temperaturas en el reactor de la segunda etapa que debe ser menor de  $400^\circ C$ .
- d) En la reacción principal para la obtención del isopreno se presentan reacciones laterales por lo que -

La selección del catalizador adecuado es muy importante. (15) (23).

Se recomienda usar un reactor de lecho móvil ----- (Moving-bed) ya que un reactor de lecho fijo presenta necesidad de adoptar un sistema cíclico debido a la necesidad de regenerar el catalizador en condiciones muy severas como lo es la corrosión. En el reactor de lecho móvil es posible operarse adiabáticamente de tal manera que no es necesario suministrar calor. Las velocidades de flujo y el catalizador deben ser cantidades relativamente pequeñas. No se requiere un sistema de regeneración del catalizador y su vida se estima en algunos miles de horas. (25) - (30).

#### 4.2.4 Proceso Marathon

- a) Puede decirse que este proceso no presenta factores limitantes críticos por lo que respecta a las reacciones que sellevan a cabo, ya que las condiciones para formación del clorometil metil eter a partir -- del formaldehído, metanol y cloruro de hidrógeno son a temperatura y presión ambiente.
- b) Aunque para este proceso se pueden emplear fracciones de  $C_4$  es preferible usar isobutileno puro para obtener isopreno de alta pureza con grado de polimerización por lo que el costo de la materia prima puede incrementarse en forma relativa ya que esto depende de su disponibilidad; con lo anterior se evita la formación de algunos subproductos. Algo que favorece a este proceso es la eficiencia en la reacción de pirólisis en la cual el solvente se recupera y por - lo cual no representa un costo adicional.

#### 4.2.5 Proceso Bayer.

- a) En este proceso se usa una resina catiónica para evitar la corrosión de la mayor parte del equipo de pro

ceso así como el de la tubería por lo cual se pueden construir de acero al carbón, sin embargo se requiere un material resistente, como acero inoxidable, para el reactor en donde se realiza la síntesis.

- b) En comparación con el proceso del IFP que es muy similar, este requiere de una mayor cantidad de servicios y también presenta el problema de una gran formación de subproductos.
- c) El isobutileno usado debe estar puro.

#### 4.2.6 Proceso Sumitomo

- a) Este proceso semejante a los dos anteriores tiene la flexibilidad que puede usarse como materia prima tanto t-butanol como isobutileno aunque es más económico su costo de operación cuando se usan corrientes de fracciones  $C_4$  como fuente de obtención del isobutileno.
- b) Los problemas de corrosión son semejantes a los del proceso Marathon.

### 4.3 PROCESOS DE DESHIDROGENACION

#### 4.3.1 Proceso Dow

- a) Para este proceso se usan como materia prima isoamilenos que se obtienen de corrientes de gasolinas ligeras de un proceso de desintegración catalítico fui dizado por extracción con ácido sulfúrico y el contenido de los isoamilenos es de alrededor del 10% por lo que se requiere una gran cantidad de gasolinas. - Por ejemplo para obtener 19,000 ton/año de isopreno se requieren 250,000 ton/año de gasolinas de un proceso de desintegración catalítica con un contenido - aproximado de 14% de isoamilenos.
- b) En este proceso hay una gran formación de propileno como subproducto.
- c) El consumo de combustible es bastante alto debido a la necesidad de diluir con vapor.

#### 4.3.2 Proceso Houdry

- a) Se puede decir que los principales factores limitantes son las variables que afectan la operación como son la temperatura del lecho, el espacio velocidad y la presión absoluta y a continuación veremos como afectan básicamente estas variables la producción de isopreno, la producción de coque, la desaparición de isopentano que es la materia prima y la producción de hidrocarburos del tipo C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>. A medida que se incrementa la temperatura del lecho la producción de isopreno aumenta así como la producción de coque y los hidrocarburos C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> y también aumentó la desaparición de isopentano.

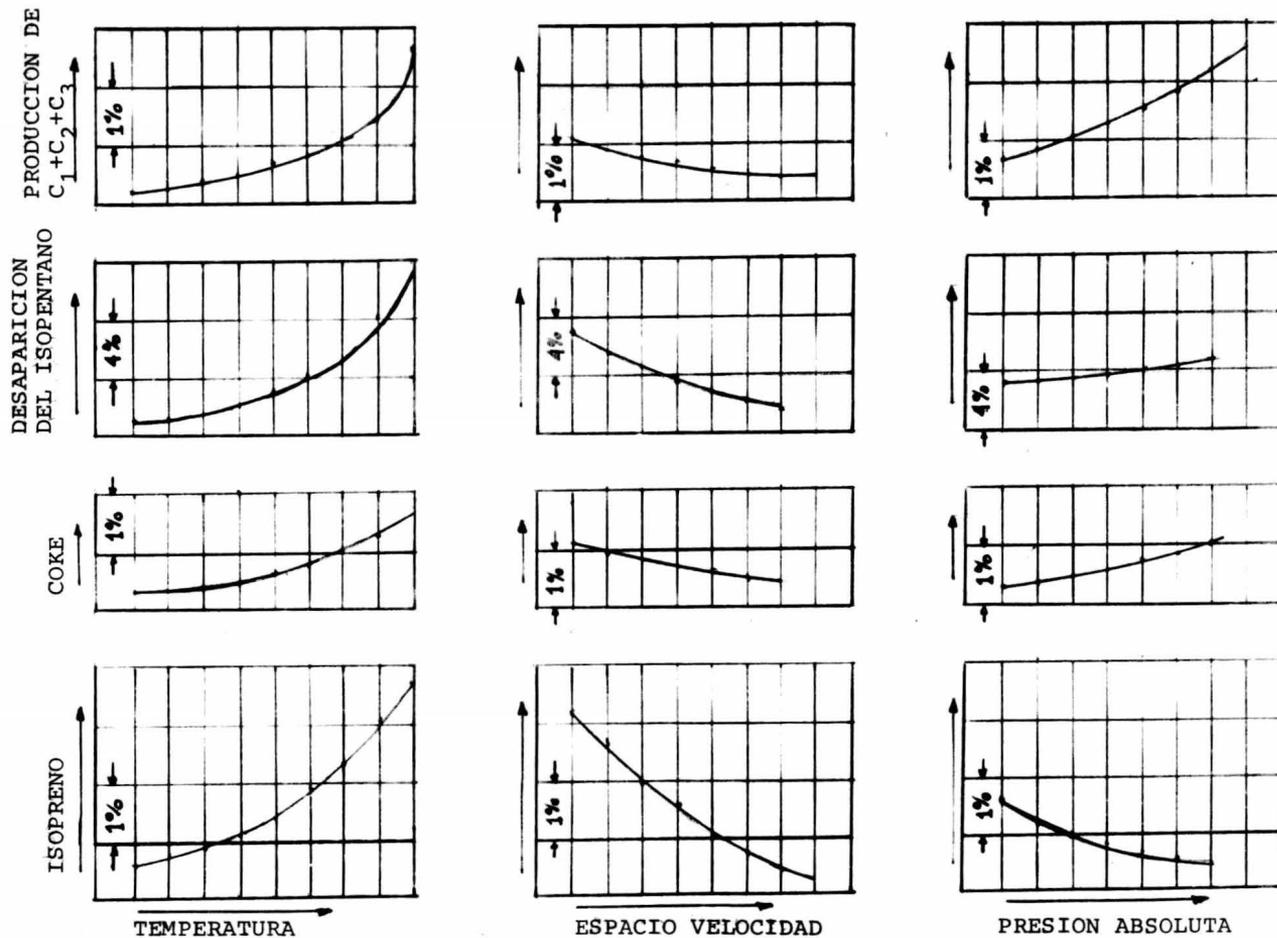
El incremento del espacio velocidad ocasiona una disminución de la producción del isopreno, los hidrocarburos, el coque y también la disminución de la desaparición del isopentano. Al aumentar la presión absoluta se disminuye la producción de isopreno y aumentan los otros tres parámetros.

- b) La temperatura afecta el equilibrio entre las monoolefinas y diolefinas y las últimas se favorecen a altas temperaturas.
- c) El consumo de energía eléctrica es relativamente alto pero el 93% se usa para mover los accionadores de los compresores.
- d) En este proceso es necesario tener una unidad de purificación de isopreno que generalmente es un proceso por extracción con acetonitrilo (Fig. 4.1).

#### 4.3.3 Proceso Shell

- a) Este proceso esencialmente está constituido por --- tres secciones las cuales pueden estar integradas o separadas y son la sección de recuperación de isoami lenos la de deshidrogenación y la de purificación de isopreno crudo que generalmente es un proceso de acetonitrilo; aunque la sección de recuperación opera -

FIG. 4.1 .- EFECTOS DE LAS VARIABLES DE OPERACION EN LA PRODUCCION DE ISOPRENO MEDIANTE LA DESHIDROGENACION DE ISOPENTANO.



sin recirculación, es decir se lleva a cabo en un solo paso puede estar separada de la sección de deshidrogenación pero es preferible que se construyan juntos ya que así se disminuye el costo de operación.

- b) Debido a que en la sección de deshidrogenación se -- usa como alimentación una corriente de hidrocarburos C<sub>5</sub> proveniente de la sección de purificación de isopreno crudo es necesario instalar estas dos secciones juntas.
- c) La recuperación de los isoamilenos o amilenos terciarios en la primera sección es del 75% lo cual representa un problema por lo que respecta la capacidad instalada ya que esta sujeta a la disponibilidad de las corrientes de gasolinas C<sub>5</sub> que se obtienen de un proceso catalítico de desintegración que tengan un contenido del 30% en peso aproximadamente.
- d) Si el catalizador usado en el proceso de desintegración catalítica se cambia de alumina a uno del tipo zeolítico el contenido en los amilenos puede bajar del 30% al 16% pero este proceso de deshidrogenación puede adoptarse para procesar concentraciones entre 10 y 15% en peso de amilenos terciarios.
- e) El consumo de vapor es un poco alto debido a que se usa para diluir los amilenos terciarios en el reactor de deshidrogenación.
- f) Por lo que respecta al equipo la mayor parte se puede construir de acero al carbón ya que a la temperatura de proceso, el ácido no es altamente corrosivo.

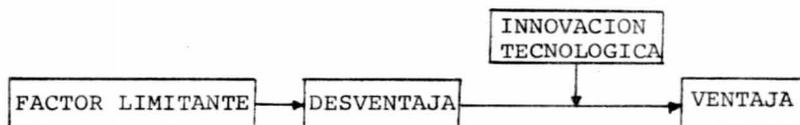


QUIMICA

V.- INNOVACIONES TECNOLOGICAS

Una innovación tecnológica surge de la necesidad de superar problemas técnicos, como su nombre lo indica, que se presentan en el diseño, operación y eficiencia de un proceso determinado; dichas desventajas o factores limitantes se pueden detectar ya sea en la etapa de planta piloto o en la operación comercial. El conocimiento de los factores limitantes de los procesos sirve para determinar si la tecnología actual puede eliminarlos ya sea parcial o totalmente ocasionando un cambio en el proceso original e incluso modificarlos por completo.

Una innovación tecnológica afecta de la siguiente manera cualquier proceso.



De esta manera se puede observar que una ventaja puede transformarse en ventaja por medio de una innovación tecnológica.

A continuación se describirán las innovaciones tecnológicas de los procesos descritos en capítulos anteriores.

## 5.1 PROCESOS DE EXTRACCION

Como variantes de los procesos de extracción se encuentran tres métodos diferentes para obtener altas purezas de isopreno que son: el de quemisorción, destilación azeotrópica y destilación extractiva lo cual se debe a que existen 12 hidrocarburos del tipo  $C_5$  con puntos de ebullición entre  $-27.9$  y  $49.3^{\circ}C$  y entre ellos se encuentra el isopreno con -

un punto de ebullición de 34.1°C. Una destilación simple de -- una mezcla de dichos hidrocarburos es bastante complicada ya -- que el isopreno forma azeótropos con cuatro hidrocarburos, pentenos y 2 butilenos. Teóricamente del 94 al 95% de isopreno -- puede obtenerse por destilación de una mezcla con hidrocarburos C<sub>5</sub> en una columna de 60 platos teóricos y con una relación de -- reflujo de 60:70. Como el isopreno es una materia prima que re quiere una alta pureza para su posterior polimerización son de una gran utilidad los métodos mencionados a continuación:

Quemesorción.- Este método se ha probado con SO<sub>2</sub> en experimentos en laboratorio. También se ha investigado el uso de disolvente de acetato de cobre amoniacal pero hasta la fecha no se ha aplicado industrialmente (7)

Destilación Azeotrópica.- Este método se lleva a cabo -- con el uso de acetona, formato de metilo, óxido de propilo e -- isopropilamina teniéndose un grado de pureza aceptable; estos -- métodos se describen en las patentes norteamericanas menciona-- das en el índice bibliográfico (8).

Destilación Extrativa.- Esta ruta que es la que hasta -- la fecha se usa principalmente en la industria tiene algunas va riantes que dependen básicamente del disolvente, aditivos usa-- dos y el grado de dilución del agua. Los disolventes más usa-- dos son la dimetil formamida (DMF) cuyo proceso ha sido investi-- gado y aplicado industrialmente por la Compañía JAPAN SYNTHETIC RUBBER (38) (39); la n-metil pirolidina usada en Rusia (40) y -- Rumania (41) y por las compañías BASF (42), Bayer, Erdoelchemie y Lurgi de Alemania (43); el acetonitrilo se usa en Rusia (40)-

y en Estados Unidos las compañías Atlantic Richfield, Esso y -- Shell (44). También se ha propuesto el uso de furfural y la -- metil formamida por algunas patentes alemanas (45).

Como se puede observar las innovaciones tecnológicas de este tipo de proceso dependen básicamente de los disolventes -- usados ya que estos facilitan en mayor o menor grado la separación de las olefinas, diolefinas y acetilenos así como la separación de las diolefinas por si mismas.

Se ha encontrado que la separación del isopreno se hace en cinco etapas por dos razones: primero que la concentración de la mezcla es aproximadamente del 15% en volumen y segundo -- que el número de isómeros con puntos de ebullición cercanos es bastante grande.

Puede decirse que estos son las innovaciones tecnológicas para los dos procesos de extracción mencionados y se ha encontrado que los problemas de corrosión se pueden eliminar controlando unicamente las condiciones de operación las cuales son bastante moderadas.

Otra de las innovaciones importantes es que el proceso de extracción con dimetil formamida se ha adaptado para que en sus unidades de enfriamiento se use unicamente agua sin requerirse refrigeración.

## 5.2 PROCESOS SINTETICOS

El estudio de las innovaciones tecnológicas - de los procesos sintéticos se ha dividido en tres grupos y en cada uno de ellos se incluyen procesos semejantes que parten de las mismas materias primas y solo presentan pequeñas variaciones.

### 5.2.1. Proceso a partir de acetona y acetileno (Proceso SNAM).

Como se mencionó en los factores limitantes, las máximas restricciones que presenta este proceso es la -- disponibilidad de las materias primas ya que su precio de adquisición es muy elevado, por lo cuál se recomienda básicamente para los países que carecen de reservas de productos de - refinación del petróleo.

Puede decirse que las reacciones que se realizan en el proceso ya han sido lo suficientemente estudiadas para obtener un rendimiento muy cercano al teórico con condiciones de operación bastante moderadas por lo que toda la planta puede construirse de acero al carbón y por consecuencia el costo de inversión puede considerarse que está dentro de los límites razonables. A continuación se mencionan los estu--dios más recientes para cada una de las reacciones o etapas de proceso:

**Etilación.-** Esta es la primera etapa que se lleva a cabo en el proceso y tiene por objeto obtener metil butinol (MBI), ésta reacción puede presentar el problema de una producción excesiva de subproductos de acetona la cuál puede eliminarse con el uso de acetileno en exceso; la reacción es catalítica con un rendimiento de 50 a 60 moles de MBI por mol de catalizador en solución acuosa. El uso en exceso de acetileno también acorta el tiempo de reacción (46).

**Hidrogenación Selectiva.-** En ésta reacción el metil butinol (MBI) se convierte a metil buteno (MBE), con los estudios realizados puede decirse que se ha llegado a una optimización de las condiciones de reacción. Se ha determinado que la cinética de la reacción es de primer orden con respecto a la concentración del catalizador y a la presión del hidrógeno sin afectarse con la del MBI. Uno de los aspectos más importantes que se han descubierto es la alta selectividad del catalizador para separar del MBE del metil butanol (MBA) ya que debido a los puntos de ebullición tan cercanos de éstos dos productos es necesaria una separación muy costosa que automáticamente queda eliminada con ésta característica del catalizador (6, 12).

**Deshidratación.-** Esta es la última etapa en la que el MBE se convierte en isopreno con grado de polimerización y ésta reacción se lleva a cabo con un alto rendimiento

to usando como catalizador alúmina comercial.

Aunque las innovaciones que se han mencionado anteriormente tienen un gran valor técnico que repercute en el costo de producción es necesario que quede claro que las innovaciones se deben encaminar a la obtención de las materias primas con un costo más bajo, ya que este es el principal problema de este proceso y por ésta razón actualmente se ha tratado de modificarlo por una síntesis basada en vinil cloral como sustituto del acetileno.

5.2.2. Proceso a partir de propileno (Goodyear-Scientific Design).

Las innovaciones tecnológicas que se han desarrollado para éste proceso se han enfocado a la catálisis de cada una de las etapas del proceso que corresponden a una reacción específica; sin embargo, la compañía Scientific Design actualmente está tratando de modificar este proceso usando como materia prima etileno, en lugar de propileno, con el cual se produce 3-metil, 2 penteno por codimerización con n-buteno.

En la dimerización se usa tripropil o trimetil aluminio obteniéndose una selectividad del 88% y hasta la fe-

cha no se ha encontrado otro catalizador que dé mejores resultados para usarse industrialmente.

La isomerización del 2-metil-1 penteno a 2-metil 2 penteno se realiza a temperaturas entre 150° y 200°C usando ácido fosfórico como catalizador, encontrándose que el equilibrio termodinámico a 227°C es del orden de 30.6% de 2-metil-penteno y 69.4% del 2, metil-2, penteno. Existen diversas opiniones por lo que respecta al soporte usado; en 1960 la compañía Goodyear probó soportes del ácido fosfórico a temperaturas entre 150° y 700°C y 3 atmósferas de presión obteniendo valores de espacios velocidades entre 0.5 a 20 hr<sup>-1</sup> con tiempos de contacto entre 0.001 y 2 segundos y rendimientos de 60%; posteriormente investigó catalizadores ácidos (ácido fosfórico y sulfónico) depositados en resinas sulfónicas (47, 48). En la misma época la compañía Scientific Design usó como soportes zeolitas y resinas sulfónicas de intercambio iónico a bajas temperaturas y presión atmosférica (49).

Es interesante hacer notar que en Rusia se propuso el uso de alúmina activada impregnada a 80°C y presión atmosférica con valores de espacio velocidad de 2.64 hr<sup>-1</sup> con conversiones de 50 a 60% y con una pureza de producto de 99.5%. En la India se ha reportado el uso de trifenilaluminio (50).

De acuerdo a todos éstos estudios realizados por diferentes compañías en varios países parece ser que el mejor soporte es la alúmina activada con sulfato de aluminio la cual permite un equilibrio estable y reduce las reacciones laterales.

La descomposición termica del 2, metil-2, penteno se hace a una temperatura de 750°C con un tiempo de contacto de 0.25 seg., posteriormente se hace una desmetanización a 50 ó 70°C en donde la fracción gaseosa contiene de 30 a 40% de metano, 10 a 15% de etileno, 5 a 8% de propileno y 0.4% de benceno; el condensado contiene ciclopentano, isopreno y piperileno; la fracción de 32 a 34°C está compuesta de 80 a 85% de isopreno. Se ha descubierto que la presencia de bromo en forma de ác. bromhídrico tiene un efecto catalítico aumentando el rendimiento del isopreno de 55% a 65% usándose de 4 a 6 moles por ciento.

### 5.2.3. Procesos a partir de isobutileno formaldehído.

Este tipo de procesos utilizan la misma materia prima para la obtención del isopreno, cada uno presenta características propias que lo hacen diferente a los demás en cuanto a la tecnología. Básicamente cada uno de éstos procesos se ha desarrollado debido al avance tecnológico y a las investigaciones que se han hecho en diferentes países --

por lo cuál podemos considerar que dichas características re presentan las innovaciones tecnológicas que eliminan en mayor grado los problemas con el objeto de llegar a optimizar la - tecnología y la economía de éstos procesos.

A continuación se presenta un análisis de las innovaciones tecnológicas que aportan cada uno de los proce sos.

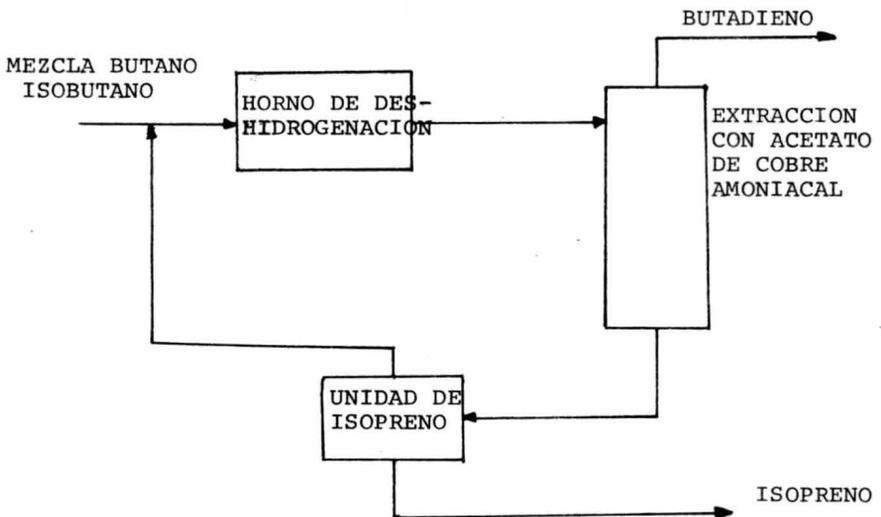
5.2.3.1.        Proceso I.F.P. .- Este proceso por lo que respecta a la materia prima es necesario que se integre una unidad productora de formaldehído debido a que no se puede transportar lo cual aumenta el costo de operación y por lo tanto representa una desventaja, así mismo este proceso tie ne la ventaja que no es necesario utilizar isobutileno 100% puro debido a que el Instituto Frances del Petróleo realizó un estudio completo de la cinética de reacción del formaldehído con diferentes olefinas demostrando que las condiciones de operación de cortes de  $C_4$  que contengan isobutileno y --- otros hidrocarburos saturados o no saturados sin un fraccio- namiento previo. Estos cortes pueden obtenerse de fraccio- nes de plantas de descomposición catalítica o deshidrogena- ción parcial del isobuteno, ya que el isobutileno reacciona mucho más rápido que otras olefinas (o diolefinas) es posible ajustar el tiempo de contacto de tal manera que el isobutileno

siempre reaccione completamente antes de que las demas olefinas empiezen a reaccionar con el formaldehido. La conversión del isobutileno depende esencialmente del contenido de las diferentes olefinas en el corte de  $C_4$ . Se puede usar normalmente un corte de  $C_4$  proveniente de desintegración catalítica y se puede convertir todo el isobutileno sin ninguna interferencia por parte de los n-butenos a menos que esten en gran cantidad lo cual no es normal asi los hidrocarbonos que no reaccionan pueden recircularse a la refineria.

Del estudio que realizo el Instituto Frances del Petroleo acerca de la cinética de reacción se llegó a la conclusión de que no era necesario usar isobutileno puro, también determinó que la producción del isoperono puede combinarse con la del butadieno.

El butadieno siempre está presente en los -- cortes de  $C_4$  y reacciona con una velocidad similar a la de los butenos normales con un producto intermedio que es el 4 vinil metadioxano que favorece la formación del ciclo pentadieno que envenena al isopreno que se destina a la polimerización. Generalmente los cortes de  $C_4$  se someten a una destilación extractiva para recuperar el butadieno y es por eso que el contenido de ciclopentadieno en este proceso es menor de 5 ppm.

Se puede preparar butadieno al mismo tiempo - que el isopreno alimentandose una mezcla de n-butano e isobutano debido a que con la deshidrogenación de estos compuestos se obtienen butadieno e isobutileno respectivamente. El butadieno puede extraerse con acetato de cobre amoniacal y la corriente pasarse a la primera etapa de la producción de isopreno en donde se separa el isobutileno y los butilenos - que no reaccionaron se recirculan a la sección de deshidrogenación como se aprecia en la siguiente figura.



Uno de los principales problemas que existen en este tipo de proceso, es la selección del catalizador adecuado tanto mecánica como químicamente y esto ha requerido - una investigación exhaustiva.

Fue necesario comparar varias tecnologías para la reacción que produce el isopreno, que presenta reacciones laterales, y aunque no son muy importantes producen subproductos susceptibles de coquizarse sobre el catalizador, así mismo se presenta el inconveniente de suministrar el calor que consumen dichas reacciones.

Se estudio primeramente un reactor de lecho fijo que tiene una forma geométrica industrialmente aceptable pero presenta el problema que el coquizado provoca una rápida desactivación del catalizador y es necesario adoptar una operación cíclica con el objeto de regenerarlo lo cual trae como consecuencia una alta corrosión ya que dicha regeneración se efectua bajo condiciones muy severas. Se estudio también la posibilidad de un lecho fluidizado sin obtener resultados satisfactorios.

Finalmente se adoptó un lecho movil cuyas condiciones son favorables para este tipo de reacción ya que es posible operar adiabaticamente y el catalizador usado es bastante económico. Las velocidades del flujo y la cantidad del catalizador son relativamente pequeñas y además no es necesario un sistema de regeneración del catalizador.

Al investigarse los problemas de corrosión se encontró que la mayor parte del equipo debe estar construido

de acero al carbón y en donde se maneja el formaldehído con soluciones ácidos (basicamente en la primera etapa) se requieren recipientes de acero de aleación.

Paralelamente a los estudios realizados por el Instituto Frances del Petroleo el cual usa acido fosforico como catalizador, la Unión Soviética experimentó un proceso en el que usó como catalizador ácido sulfúrico diluido en un reactor de lecho fijo.

5.2.3.2. Proceso Marathon.- Este proceso esta diseñado para usar isobutileno puro y si se alimenta isobutileno de corrientes C<sub>4</sub> la pureza del isopreno baja considerablemente.

Aunque en este caso se usan isobutileno y formaldehído puros se presenta una innovación por lo que respecta a la formación del intermediario que da origen al isopreno ya que el formaldehído se hace reaccionar con metanol y cloruro de hidrogeno para formar el eter clorometílico que con isobutileno se obtiene el 3 cloro 3 metilbutil metil eter (CMBME) que por medio de una pirolisis se convierte en isopreno. La innovación de este proceso básicamente se enfoca a la formación de un producto que sea menos activo que el formaldehído con el objeto de tener un intermediario más

selectivo y además obtener un producto de adición que no origine formoldehido durante la formación del isopreno. Estas modificaciones evitan en mayor grado la realización de las reacciones laterales que producen subproductos como en el caso del IFP.

Se probaron varios catalizadores encontrándose que el mejor de ellos a escala industrial es el tetracloruro de titanio, este favorece la velocidad de reacción y su costo es relativamente bajo, con estas características se han eliminado las reacciones laterales que dan lugar a subproductos.

5.2.3.3. Proceso Bayer.- Se presenta una innovación en el sentido de que en lugar de usar ácido diluido como catalizador emplea un ácido sólido, que puede ser una resina de intercambio iónico que evita la corrosión del equipo y facilita el manejo de agua de desecho. La descomposición o pirólisis del dimetil dioxano se hace en un lecho fluidizado usando ácido fosfórico como catalizador.

Debido a la selectividad del catalizador el DMD que se obtiene en la primera etapa del proceso puede usarse sin purificación y además los residuos del agua se pueden recircular al sistema.

Otra de las innovaciones importantes que presenta este proceso es que el calor de reacción que se obtiene de la combustión del catalizador en el momento de su regeneración se puede recuperar proporcionando un balance de calor excelente.

5.2.3.4. Proceso Sumitomo.- El proceso está diseñado para usar como materia prima tanto terbutanol como isobutileno de cortes  $C_4$  con una extracción previa de butadieno. Cuando se usan cortes  $C_4$  se deben hidratar a terbutanol con ácido sulfúrico para tener un equilibrio entre el terbutanol con el isobutileno y el agua. El formaldehído puede alimentarse con una pureza del 50%.

5.2.3.5. Nuevos Procesos. Dentro de este tipo de procesos sintéticos se ha reportado en la literatura una innovación muy interesante la cual da origen a otro proceso que ha sido desarrollado por una compañía japonesa que afirma que se puede obtener isopreno en una sola etapa.

El proceso es de un solo paso y la reacción se realiza en fase vapor en un reactor de lecho fijo con un catalizador selectivo. Se aclara que el diseño del reactor así como su operación son muy simples, se evitan problemas de corrosión en el proceso, la introducción de pentahidrocarburos por que facilita la purificación del producto y disminuye el

costo de operación.

Se usa metilal como intermediario y tiene las siguientes ventajas: No se descompone con CO y H<sub>2</sub> lo que permite una alta selectividad.

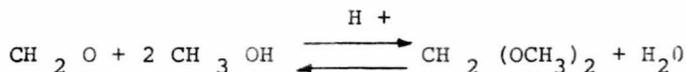
El metilal reacciona con muy baja actividad con el beteno-1, por lo que se puede usar una mezcla de cortes C<sub>4</sub> como alimentación evitando una sobrecarga en la sección de purificación y al mismo tiempo elimina una planta de extracción para isobuteno puro.

La comparación económica con cualquiera de los otros procesos para la obtención de isopreno es difícil, pero se estima que el costo de producción es menor que el de los otros procesos de tipo sintético.

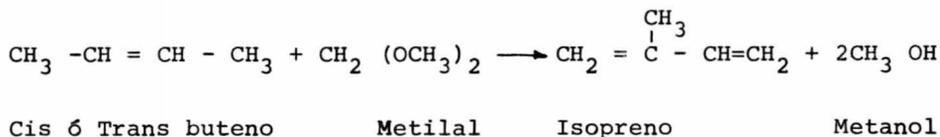
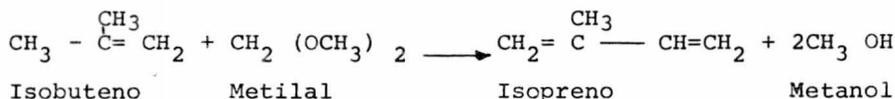
Las materias primas para este proceso son isobutileno y formaldehído, el primero esta disponible como un subproducto en la producción de gasolinas y el segundo se obtiene a partir de metanol que se sintetiza de monóxido de carbono y H<sub>2</sub>.

Aspecto químico.- Hay dos etapas básicas en este proceso: la primera es la preparación del metilal, -

que se obtiene de una mezcla acuosa en equilibrio de metanol y formaldehído en presencia de un catalizador ácido. Debido a que el metilal es el componente de más bajo punto de ebullición se puede separar continuamente con el objeto de desplazar el equilibrio hacia el producto de acuerdo a la siguiente reacción:



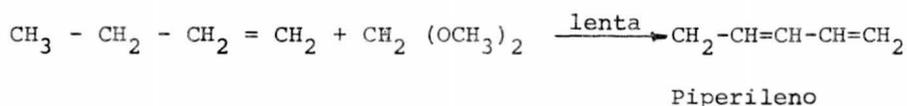
La segunda etapa consiste en una reacción selectiva en fase vapor entre metilal e isobuteno para obtener isopreno, el trans y cis butano 2 también pueden reaccionar con el metilal para obtener isopreno como se puede observar en las siguientes reacciones:



Las velocidades relativas de reacción de los butenos son como sigue:



La velocidad de reacción relativa del buteno 1 es más lenta que la de las mezclas de butenos y no aparece el piperileno que es el producto de dicha reacción.



Esta característica es importante ya que el piperileno es un pentahidrocarburo indeseable que es difícil de separar del isopreno como producto. El butadieno 1, 2 ó 1, 4 reaccionan con el metilal, y se producen varias olefinas C<sub>5</sub> que son indeseables por lo cual no debe alimentarse con el buteno.

Es claro que la selectividad de la reacción para la formación de isopreno en una mezcla de corrientes de buteno es dependiente de la concentración y de las velocidades relativas de reacción de los componentes de alimentación, esto no se debe pasar por alto ya que el isopreno es uno de los olefinas más reactivas de los componentes de la mezcla y para que se puedan minimizar los productos secundarios es necesario que la alimentación del buteno este en exceso estequiométrico con respecto al metilal. Se ha conseguido un selectividad del 80% con una conversión total del meti

lal usando una relación de 6:1 de isobuteno: metilal respectivamente sin embargo esta relación es más de carácter económico que químico.

Descripción del Proceso. El formaldehído y el metanol de recirculación se alimentan al reactor de metilal en donde se calientan en presencia de un catalizador ácido; el metilal se extrae por arriba y el exceso de agua se separa por la parte inferior. El metilal, el 4 metoxi - 2 metilbuteno 1 y el butileno se alimentan al reactor de isopreno, que se calienta de 250 a 300°C en donde el espacio velocidad hora líquido (LHSV) para la mezcla es de 1 a 10. El afluente del reactor se enfría y los butilenos que no reaccionaron se separan por destilación. La mezcla azeotrópica de isopreno/metanol se separa por destilación y posteriormente se lava con agua para separar el metanol; los fondos -- de la columna de metanol isopreno azeótropo se destilan para separar el metanol que se recircula; los subproductos de alto punto de ebullición se usan de combustible y el 4 metoxi 2 metil buteno se regresa a la sección de alimentación del reactor de isopreno.

El metilal reacciona con cis y trans buteno 2 e isobuteno para obtener intermediarios que se descomponen en isopreno y metanol. Los intermediarios son principalmen

te 1,3 dimetoxi 3- metilutano; 4 metoxi 2 metilbutano 1; 1,3 dimetoxi 2 metil butano; alquenos y las 1 olefinas que actuan exclusivamente como diluyentes inertes.

La relación molar de alimentación de olefinas activas a metilal se mantienen de 6:1 con el objeto de reducir los subproductos se usa cualquier isobuteno como fuente de olefinas, la selectividad con respecto al metilal se incrementa considerablemente pero la carga de butilenos de extracción debe mantenerse constante para guardar la misma relación de inversión y costos directos de operación. En todos los casos la conversión del metilal es del 95 al 100%.

Ventajas del Proceso. La reacción es de un solo paso y se hace en fase vapor en un reactor de lecho fijo además la tecnología de este tipo de reactor es muy conocida. El uso del metilal tiene la ventaja de que no se descompone en CO y H<sub>2</sub> con el formaldehído y permite una reacción selectiva con una conversión alta debido a que las reacciones del metilal con el buteno 1 son muy lentas, se puede pasar una mezcla de C<sub>4</sub> como alimentación sin sobrecoger el sistema de purificación.

Este proceso hace eficiente el uso de materias primas y usa como alimentación substancias que se producen -

en grandes cantidades las cuales tienen un precio relativamente baja (fig.5.1 ).

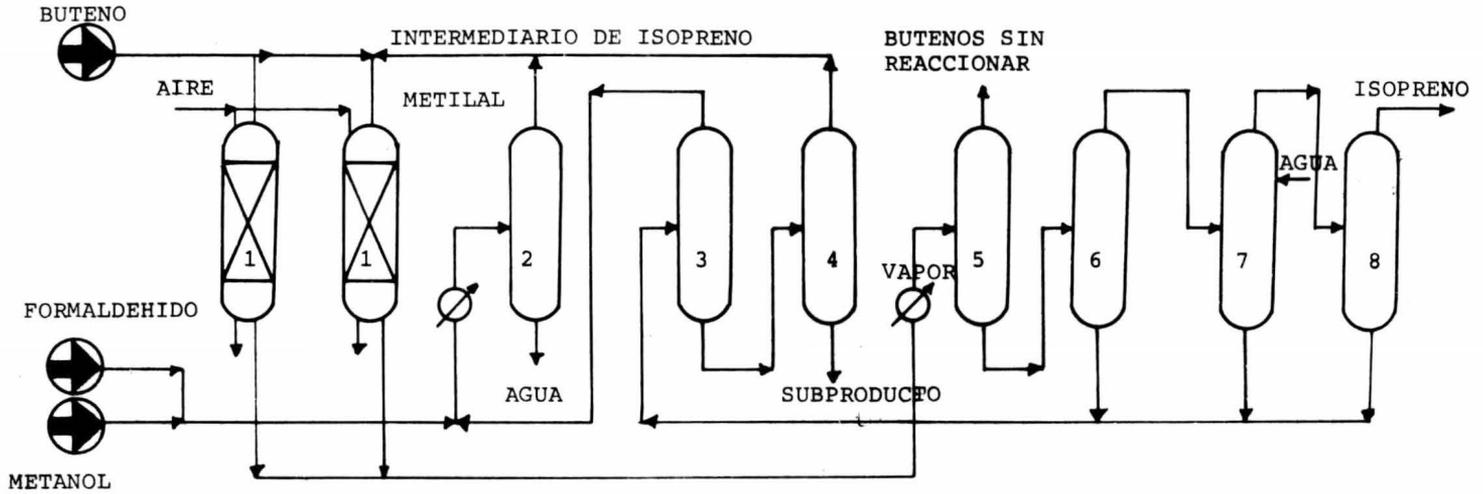
Otra de las innovaciones reportadas en la literatura es un proceso que se realiza en una sola etapa realizado por la firma japonesa TAKEDA INDUSTRIES.

Esta compañía afirma que ha desarrollado un catalizador que elimina la producción de un intermediario para la formación del isopreno a partir de isobutileno y formaldehído y afirma que la inversión de capital se reduce en un 10% con respecto a los procesos sintéticos competitivos como son el del IFP, SMAN etc. ).

La patente del catalizador describe que es un sólido ácido de óxido de silicón y óxido de antimonio el cual con la adición de un metal no especificado mantiene la relación de selectividad del formaldehído que se convierte en isopreno, además con la adición de aluminio en menor proporción aumenta la vida de dicho catalizador considerablemente.

La reacción se realiza en fase gaseosa a una temperatura de 300°C y a una presión cercana a la atmosférica con una vida media de aproximadamente un año. Los reactores de lecho fijo se deben operar ciclicamente en pares -- con el objeto de que mientras uno esta en operación el otro

FIG. 5.1 .- PROCESO DE METILAL



- 1.- Reactores
- 2.- Reactor de destilación de metilal
- 3.- Destilación de metanol
- 4.- Destilación intermedia de isopreno
- 5.- Separación de buteno
- 6.- Destilación de azeótropo
- 7.- Lavado de producto
- 8.- Destilación de producto

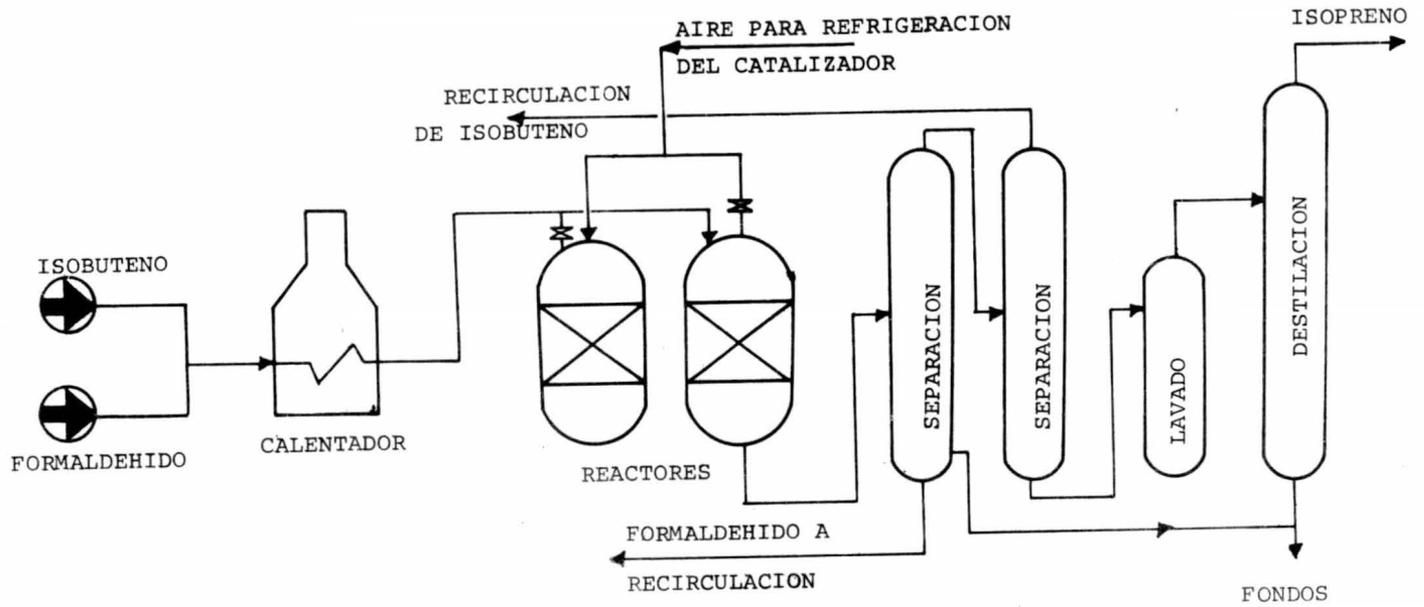
se regenera con aire.

En una planta de 60 000 ton por año se requiere aproximadamente de 100 a 150 metros cúbicos de catalizador en reactores con ciclos de 6 horas tanto en operación como en regeneración.

El isobutileno alimentado debe tener una pureza del 95% que se puede extraer con ácido sulfúrico de una corriente de cortes  $C_4$ , también se puede usar terbutanol sin alterar las condiciones del proceso ya que en los reactores se hidrogena a isobutileno.

El isopreno que se obtiene por este método alcanza una pureza de 99% con un contenido de 3 ppm de ciclo--pentadieno y menos de 10 ppm de piperileno. (fig. 5.2. ).

FIG. 5.2 .- PROCESO TAKEDA



5.3. PROCESOS DE DESHIDROGENACION.

Los procesos de deshidrogenación de pentahidrocarburos presentan una división de acuerdo a la materia prima que usan ya que por ejemplo el proceso Dow y Shell usan una corriente rica en isoamilenos en cambio el proceso Houdry usa un isopentano o una mezcla de este con isopenteno. De acuerdo a lo anterior para la obtención de los isoamilenos es necesario integrar una unidad de extracción ácida para tratar las gasolinas ligeras que provienen de una desintegración catalítica fluidizada para separar dichos isonoamilenos.

Para el caso del proceso Dow que basicamente esta patentado unicamente para la etapa de deshidrogenación, la situación es más critica ya que se debe auxiliar de un proceso de extracción ácida de otra patente. A continuación se describe el proceso ARCO que es uno de los que se puede aplicar para la obtención de los isoamilenos.

Las gasolinas ligeras que se obtienen de un proceso catalítico fluidizado contiene alrededor del 10% de isoamilenos que al fraccionarse aumenta a un 30% debido a que se eliminan los hidrocarburos  $C_6$ . Esta corriente de isoamilenos al 30% se alimenta a unos contactores en donde

se absorben en una fase de ácido sulfúrico, después de la etapa de contacto la fase ácida y la de hidrocarburos se separan y la última se recircula a la refinería. La fase ácida rica en isoamilenos se pone en contacto con un hidrocarburo parafínico adecuado para que los isoamilenos se distribuyan selectivamente en la fase parafínica. Posteriormente se separan ambas fases de donde la ácida se recircula a la etapa inicial y la parafínica se fracciona para separar los compuestos indeseables. El porcentaje de recuperación de los isoamilenos es del 85% y del 15% restante el 6% se convierte en dímero y el 9% no se extrae.

De una corriente de gasolina ligera que contenga aproximadamente el 14% de isoamilénicos se tiene un rendimiento de isopreno del 13%; por ejemplo para obtener 19 000 ton/año de isopreno por el proceso Dow se necesitan 250 000 ton/año de gasolina ligera. (fig. ).

El consumo de servicios por tonelada de isopreno es el siguiente:

vapor	(160 psi)	4 800 kg.
vapor	(600 psi)	235 kg
agua de enfriamiento		210 m <sup>3</sup>
electricidad		250 kwh.

Para el caso del proceso Shell la sección de absorción ya se encuentra integrada y esta es una de las --- innovaciones más importantes que presenta este proceso de - deshidrogenación, pero la recuperación de los isoamilenos es mas baja que la del proceso ARCO ( 75% ).

La flexibilidad de este proceso es que se puede adoptar para tratar gasolinas ligeras con un contenido de isoamilenos en un rango de 10% y 30% y esto representa una gran ventaja ya que el contenido de isoamilenos puede bajar del - catalizador zeolítico en vez de alúmina.

Por lo que respecta a la etapa de deshidroge- nación, que para el proceso Dow es la única y para el caso del proceso Shell es la segunda, puede decirse que no exis-- ten variaciones considerables sin embargo en este último, la alimentación esta compuesta por los isoamilenos y los penta- hidrocarburos que se recirculan de la sección de extracción de la cual deben estar previstos ambos procesos ya que el -- isopreno que se obtiene de la deshidrogenación debe purificar se con dimetil formanida.

El proceso Houdry es el más versatil de este tipo ya que se pueden deshidrogenar hidracarburos ligeros pa ra producir tanto monoolefinas como diolefinas a partir de - parafinas de tres a cinco átomos de carbono, asi como de mono

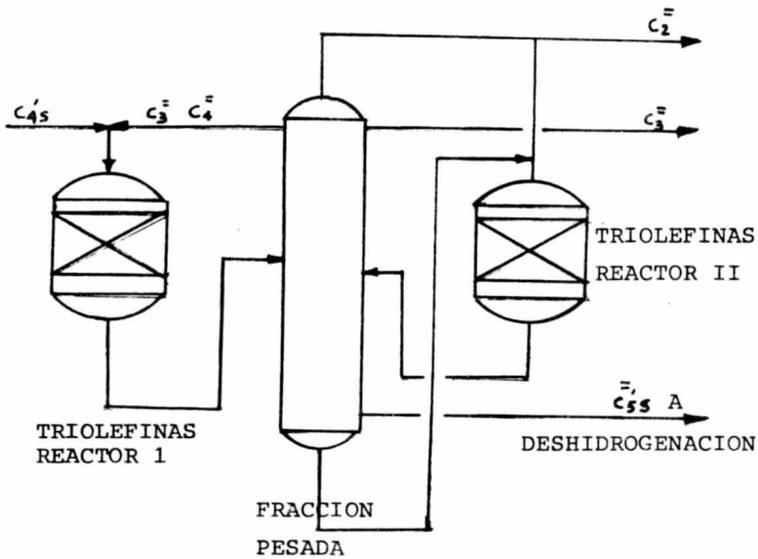
olefinas y sus mezclas. Debido a esto la producción de isopreno se puede combinar con la de butadieno variando únicamente la alimentación; para el isopreno se usa isopentano o una mezcla de los dos y para el butadieno se usa n-butano, n-butenos o su mezcla.

Los reactores usados son de lecho fijo y de operación adiabática con un catalizador de aluminio activado impregnado con óxido de cromo con una vida media de 18 a 24 meses, la regeneración se hace con aire caliente. Este catalizador presenta la característica de ser muy selectivo a diferencia del usado en el proceso Dow por lo cual las reacciones laterales son mínimas.

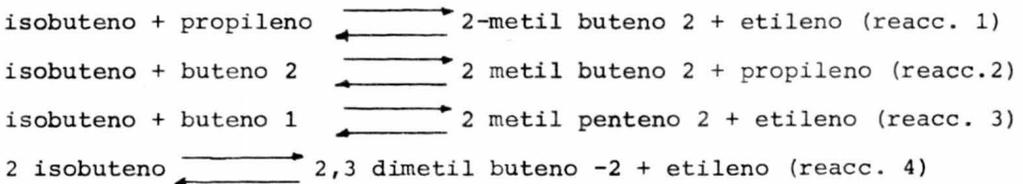
Una de las innovaciones más importantes para la obtención de isopreno, reportadas recientemente en la literatura, en donde interviene una etapa de deshidrogenación, es la obtención de isoamilenos a partir de isobutano e isobuteno 2 ó propileno que se someten a una desproporción posteriormente con una etapa de deshidrogenación y una de purificación - se obtiene isopreno de un grado de pureza aceptable para la polimerización.

A continuación se describe la teoría y el proceso que hasta la fecha no se ha usado industrialmente.

La tecnología desarrollada por la compañía -- Phillips reporta que se pueden producir isoamilenos haciendo reaccionar isobuteno ya sea con propileno o con buteno 2. (fig. 5.3 )



La alimentación es una corriente de isobuteno que contiene buteno 2 y una cantidad mínima práctica de buteno 1, ya que este provoca la formación de productos indeseables.



La conversión al equilibrio termodinámico a 775°F para la reacción 1 es de 3% comparada con el 51% para la reacción 2. El contenido tanto del propileno como del buteno 2 deberán estar en el límite.

El isobutileno también reacciona con el buteno 1 para producir etileno y metil penteno (reacc. 3) y por sí mismo para producir dimetilbuteno (reacc. 4). Los n-butenos y el propileno reaccionaron para producir olefinas lineales.

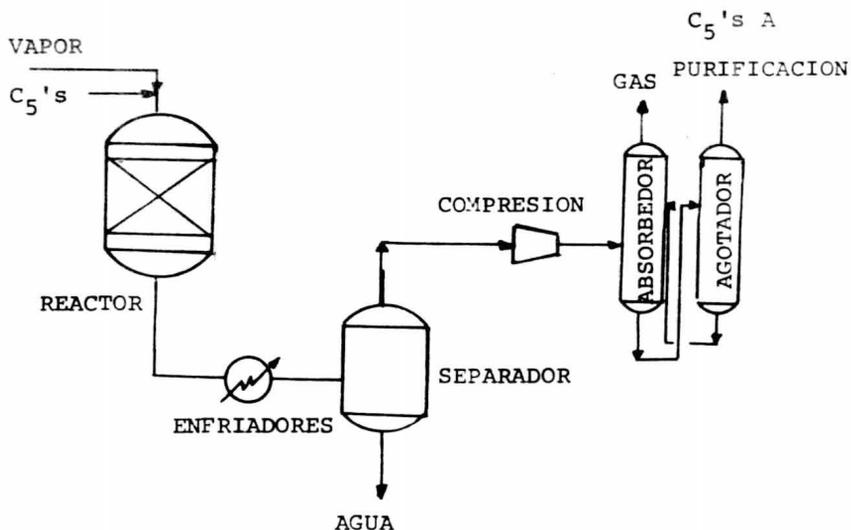
Debido a que las reacciones de desproporción son reversibles, los productos  $C_6$  y  $C_8$  pueden separarse con el etileno para formar productos  $C_4$  por medio de un suministro de etileno en exceso.

Los isoamilenos se forman en el reactor I con rendimientos de 0.9 a 1.1 lb por cada libra de isobuteno que reacciona el cual presenta rasgos de conversión de 40 a 60%. Los productos pesados que se forman en el reactor I se alimentan al reactor II en donde se producen: isobutenos, n-butenos, isoamilenos y n-amilenos. El afluente del reactor II se retroalimenta al tren de fraccionamiento que esta después del reactor I, con lo que se aumenta el rendimiento total de los isoamilenos, acercandose al teórico que es de 1.25 lb de isoamilenos por libra de isobuteno convertido.

El catalizador de desproporción de olefinas - es oxido de tungsteno en silica que tiene el inconveniente de ser muy sensible a los contaminantes que se encuentran normalmente en una planta química y las corrientes de las refinerías.

El agua es un envenenante y se debe separar - de la alimentación así como los compuestos sulfurados, acetileno y diolefinas que ocasionan una desactivación del catalizador.

Los isoamilenos en presencia de vapor pueden deshidrogenarse, con altos rendimientos, sobre un catalizador de oxido de fierro para la obtención del isopreno (fig. 5.4).



La corriente que se alimenta al reactor contiene 12% de amilenos, se eleva a una temperatura de reacción de 1300°F y se obtiene una conversión de 65%. El afluente del reactor después de enfriarse se comprime a 100 psi, y los amilenos así como el isopreno se recuperan de la corriente gaseosa usando un aceite de absorción; para recuperar los penta hidrocarburos del aceite se usa vapor agotado.

Phillips diseñó un proceso económico para la recuperación y purificación del isopreno contenido en el afluente catalítico de deshidrogenación, este proceso separa las parafinas, olefinas, dialefinas, acetilenos, ciclopentadieno y carbonilos.

VI.- ASPECTOS ECONOMICOS

Este capítulo tiene por objeto comparar desde el punto de vista económico todos los procesos que se han descrito anteriormente. Se utiliza por cada tipo de proceso una tabla comparativa en donde se puede observar el consumo y los precios unitarios de las materias primas y de los servicios auxiliares. Para hacer consiguiente la comparación entre todos los procesos y obtener por cada uno de ellos un precio por tonelada de isopreno producido, se hicieron las siguientes consideraciones:

- a) Se consideró una capacidad de 60,000 toneladas de isopreno por año.
- b) Los costos y las cantidades están expresadas por tonelada de isopreno.
- c) Se consideraron como costos fijos, dados como porcentaje de la inversión inicial, los siguientes conceptos: depreciación de la inversión (13.0%), intereses (3.5%), mantenimiento -- (4.0%), impuestos y seguros (2.5%) y gastos de planta (2.0%). Estos porcentajes dan un total de 25% de la inversión inicial dentro de límites de batería. Este porcentaje se aplica a la inversión inicial dividida entre la capacidad.
- d) No se contabilizaron los subproductos ya que es muy difícil asignarles un valor real y se considera que los procesos se pueden comparar sin la producción de dichos subproductos.

En la tabla 6.1 se puede observar que el costo de producción por tonelada de isopreno es menor en el caso del proceso de extracción con acetonitrilo y esto se debe principalmente a que la concentración en la alimentación es del 30% y para el ca

so del proceso con extracción con dimetilformamida los cortes C<sub>5</sub> tienen una concentración de isopreno del 12%. Las inversiones en límites de batería consideradas para los procesos son las siguientes:

Acetonitrilo	6.42 millones de dólares
Dimetilformamida	8.00 millones de dólares

En la tabla 6.2 aparecen los costos de producción de los procesos sintéticos y se aprecia que el más bajo es el del proceso Goodyear, lo cual se debe principalmente a que el costo de la materia prima es muy reducido, así como la inversión en límites de batería. Aunque los precios de las materias primas son internacionales, puede presentarse el caso de que en un país determinado estos precios varíen en función de la disponibilidad; así también puede suceder que definitivamente no se pueda encontrar determinada materia prima.

La tabla 6.3 presenta los costos de producción para los procesos de deshidrogenación siendo el más bajo el proceso Dow combinado con el de extracción de isoamilenos con ácido sulfúrico debido principalmente a que la inversión del capital es menor que en los otros procesos.

Resumiendo lo anterior, se han comparado once procesos para la obtención de isoprenos divididos en tres tipos en la siguiente forma: dos procesos de extracción, seis del tipo sintético y tres de deshidrogenación. Como se puede observar, los procesos de extracción son los que presentan un costo de producción de isopreno más bajo con respecto a los demás y esto se debe a que para aplicar dichos procesos es necesario contar con

una materia prima que tenga un cierto contenido de isopreno lo cuál no sucede para los demás procesos; por tal motivo estos no se pueden comparar directamente con los sintéticos y con los dos de deshidrogenación.

TABLA 6.2

PROCESOS SINTETICOS PARA LA OBTENCION DE ISOPRENO.  
COMPARACION ECONOMICA.

Materia prima	PRECIO UNITARIO	SNAM		Good Year -S.D.		Marathon		B A Y ER		Sumitomo			
		Acetona	Acetileno	Propileno	I. F. P.								
		cantidad	costo	cantidad	costo	cantidad	costo	cantidad	costo	cantidad	costo	cantidad	costo
Acetona	\$ 115/t	0.97t	111.60										
Acetileno	\$ 83/t	0.43t	35.70										
Hidrogeno	26/Nm <sup>3</sup>	400m <sup>3</sup>	8.00										
Amoniaco	\$ 65/t	0.00St	0.33										
Propileno	\$ 46/t			1.52t	69.90								
Isobutileno	\$ 54/t					1.09t	58.90	0.95t	51.30	1.0t	54.00	2.49t	134.45
Metanol	\$ 93/t					0.99t	91.10	0.72t	66.25	1.2t	110.40		
Folmaldehido	\$ 115/t											1.43t	164.45
Reactivos varios			14.00		35.00		6.60		7.00		6.60		7.00
Servicios Auxiliares													
Vapor	\$1.75/t	5t	8.75	27t	47.30	10t	17.50	4.6t	8.05	6.7t	11.70	13.56t	23.70
Electricidad	\$11/mmwh	600kwh	6.60	300kwh	3.30	320kwh	3.50	705kwh	7.80	720kwh	7.92	156kwh	1.70
Agua de Enf.	\$6/100 m <sup>3</sup>	350m <sup>3</sup>	2.10	1000m <sup>3</sup>	6.00	149m <sup>3</sup>	0.90	401m <sup>3</sup>	2.40	350m <sup>3</sup>	2.10	245m <sup>3</sup>	1.47
Combustible	1.3 c/m <sup>3</sup>	40m <sup>3</sup>	0.50										
	32 c/1x10 <sup>6</sup> BTU					28x10 <sup>6</sup>	8.90						
25% del Capital			87.50		100.00		125.00		125.0		125.00		120
Costo de Producción en \$ /TON			275.08		261.5		312.40		267.8		317		452.77

Capacidad 60,000 toneladas de isopreno por año.

TABLA 6.1

PROCESOS DE EXTRACCION DE ISOPRENO

COMPARACION ECONOMICA.

	Precio Unitario	DIMETIL FORMAMIDA		ACETONITRILLO	
		Cantidad	Costo	Cantidad	Costo
MATERIA PRIMA CORTES C5	\$8.000/ton	8.3 ton	66.65	4.0 ton	32.00
ACETONITRILLO	\$1000/ton			0.0055ton	5.50
DIMETILFORMAMIDA	\$1000/ton	0.016 ton	16.00		
SERVICIOS AUXILIARES VAPOR	\$1.75/t	10 ton	17.50	9.49 ton	16.60
ELECTRICIDAD	\$ 11MWH	150KWH	1.65	340KWH	3.74
AGUA DE ENF.	\$ 6 /1000m <sup>3</sup>	492 m <sup>3</sup>	2.95	332 m <sup>3</sup>	1.99
25% DEL CAPITAL	—————	—————	33.40	—————	26.80
COSTO DE PRODUCCION.			138.15		86.63

NOTA: Capacidad 60,000 ton de isopreno por año.

TABLA 6.3

PROCESOS DE DESHIDROGENACION PARA LA OBTENCION DE ISOPRENO  
COMPARACION ECONOMICA

MATERIA PRIMA	PRECIO UNITARIO	DOW-ARCO		HOUDRY		SHELL	
		CANT.	COSTO	CANT.	COSTO	CANT.	COSTO
Isoamileno	\$52/ T	1.5T	78.00			2.0	104.00
Isopentano	\$52/ T			2.2T	114.00		
Reactivos varios			7.00		3.50		5.00
Servicios Auxiliares							
Vapor	\$1.75/T	24.5T	42.90	14.8T	25.90	20.0T	35.00
Electricidad	\$11.0/MMKwh	598Kwh	6.60	2600Kwh	28.60	850Kwh	9.30
Aqua de Enfria- miento	\$6/1000m <sup>3</sup>	976m <sup>3</sup>	5.80	612m <sup>3</sup>	3.70	700m <sup>3</sup>	4.20
Combustible	\$0.32/MMBtu	30x10 <sup>6</sup> Btu	9.60	16x10 <sup>6</sup> Btu	5.10	25x10 <sup>6</sup> Btu	8.00
25% del Capital			70.00		80.00		85.00
Costo de Producción							
\$/Ton Isopreno			219.90		260.80		250.50

1.- Del estudio realizado se ha encontrado que la tecnología para la producción del isopreno, monómero del cis-poliisopreno que se usa como un sustituto del hule sintético, ha sido desarrollada ampliamente en varios países lo cual se debe principalmente al gran incremento que ha tenido la demanda del hule sintético en los últimos años. La tecnología ha sido enfocada desde diferentes puntos de vista en función de los recursos de cada uno de los países que la han desarrollado; por éste motivo para el estudio de los procesos se ha hecho una división que los agrupa de acuerdo a sus características tecnológicas; así se tienen once procesos que se aplican a nivel industrial de los cuales dos son de extracción, seis del tipo sintético y tres de deshidrogenación. También se encontraron tres procesos que están en la etapa de investigación a nivel de planta piloto; dos de los cuales son del tipo sintético y uno de deshidrogenación.

La producción industrial del isopreno empezó en el año de 1958 en los Estados Unidos con 3600 toneladas y para el año de 1970 la producción fué de 205,000 tons. De ésta cantidad el 51.5% corresponde a los procesos de tipo sintético, el 22.4% a los procesos de extracción y el 26.1% a los procesos de deshidrogenación. De ésto se deduce que la tecnología para los procesos sintéticos es la más avanzada y por lo tanto la que mayores cambios ha presentado.

Los procesos sintéticos se dividen en tres tipos de acuerdo a la materia prima que se usa y son: a) el proceso SNAM que usa acetona y acetileno; b) proceso Goodyear S.D.

que utiliza propileno y c) los Procesos del Instituto Francés del petróleo , Marathon, Bayer y Sumitomo, que utilizan isobutileno y formaldehído. Estos procesos tienen la ventaja de que no necesitan unidades de extracción y de purificación para obtener el producto con un grado de pureza aceptable para la polimerización.

- 2.- Los procesos de extracción utilizan como materia prima pentahidrocarburos que contengan una concentración de isopreno aproximada del 10 al 20% de isopreno y utilizan disolventes como dimetilformamida y acetonitrilo. Estos procesos pueden auxiliar también a los procesos de deshidrogenación, los cuales si necesitan unidades de purificación para obtener un producto que se pueda utilizar en la polimerización para obtener el cis-poliisopreno.

Los factores limitantes más importantes que presentan éstos procesos son:

- a) Para que una planta de éste tipo sea rentable la capacidad mínima instalada debe ser de aproximadamente 30000 toneladas por año, lo que trae como consecuencia la necesidad de disponer de una corriente de pentahidrocarburos con un contenido del 10 al 20% de isopreno.
- b) La concentración del ciclopentadieno en la corriente de alimentación debe ser menor de 1 ppm. ya que este es un producto que daña al catalizador usado en la polimerización.
- c) La etapa de destilación debe controlarse cuidadosamente debido a que los compuestos involucrados y el isopreno forman azeótropos que hacen difícil ésta operación.

d) La corrosión aunque no es un factor muy importante también debe tomarse en cuenta ya que puede aumentar el costo de producción

Las innovaciones tecnológicas encontradas indican que existen otros dos métodos aparte del de destilación extractiva; que se usa actualmente, y son la quemisorción y la destilación azeotrópica que usan diferentes disolventes pero al parecer no se ha llegado a una optimización de éstos procesos para poderse aplicar industrialmente. Se ha encontrado que la separación del isopreno debe hacerse en cinco -- etapas con el objeto de eliminar acarreos de los pentahidrocarburos indeseables que forman azeótropos con el isopreno.

3.- De los procesos sintéticos estudiados se llega a la conclusión de que los más importantes por lo que respecta a su grado de utilización y al avance de su tecnología son los cuatro que usan como materia prima isobutileno y formaldehído y uno que usa propileno. El que usa acetona y acetileno aunque su tecnología es avanzada, su aplicación se encuentra limitada debido principalmente al costo y disponibilidad de la materia prima aunque no se descarta la posibilidad de que se pueda aplicar en los países que carecen de productos de refinación.

a) El proceso SNAM que usa acetona y acetileno consta de tres etapas que están caracterizadas por tres reacciones que son: etinilación, hidrogenación selectiva y deshidratación; y se usa un catalizador por combustión de los

productos carbonosos que se depositan en la superficie. Para eliminar la producción excesiva de subproductos de la acetona se recomienda el uso de acetileno en exceso lo cuál también acorta el tiempo de reacción.

En la hidrogenación selectiva el aspecto más importante es la selectividad del catalizador que elimina el uso de una separación costosa entre los productos intermedarios.

- b) El proceso Goodyear S.D. es uno de los más importantes ya que un gran porcentaje del isopreno que se produce en los Estados Unidos, que es el principal productor mundial se hace con éste método. Consta de tres pasos que corresponden a las reacciones de dimerización, isomerización y pirólisis.

Los principales factores limitantes que se deben tomar en cuenta para este proceso son:

- i) la pureza del propileno debe ser alta ya que el catalizador usado para la dimerización (tripropil aluminio) presenta gran actividad hacia los compuestos polares y el oxígeno.
- ii) la etapa de isomerización es la más complicada ya que si nó se tiene un catalizador adecuado se puede presentar una polimerización.
- iii) la reacción de pirólisis presenta bajos rendimientos y se producen subproductos del tipo acetilénicos.

Las innovaciones importantes que se han presentado para éste método sintético se han enfocado oprincipalmente a la catálisis de cada una de las reacciones encontrándose que en

la etapa de dimerización los catalizadores que proporcionan rendimientos mayores son el tripropil aluminio ó el trimetil aluminio. En la reacción de isomerización el más adecuado es el ácido fosfórico y aunque existen diversas opiniones por lo que respecta al soporte usado, se encontró que la alúmina activada con sulfato de aluminio es la que presenta mayores ventajas permitiendo un equilibrio estable y a su vez reduce las reacciones laterales. En la descomposición térmica se ha descubierto que la presencia de ácido bromhídrico aumenta el rendimiento del isopreno de 55% a 65%.

- c) En los procesos sintéticos que usan isobutileno y formaldehído aunque se han desarrollado en diferentes países, cada uno de ellos presenta una innovación tecnológica al proceso básico para la obtención de isopreno a partir de dichas materias primas.

Los principales factores limitantes que presentan éste tipo de procesos son:

- i) El formaldehído debido a la dificultad de su transpor-tación hace necesaria la integración de una planta pro-ductora de éste, por medio de la oxidación controlada de metanol.
- ii) En la reacción principal para la obtención de isopreno se presentan reacciones laterales.
- iii) La operación del reactor es un aspecto crítico debido a la necesidad de regenerar el catalizador en condicio-nes severas lo que trae como consecuencia una alta co-rrosión.

Las innovaciones tecnológicas para cada uno de los pro-

cesos con las siguientes:

Para el proceso IFP aunque es necesario integrar una unidad productora de formaldehído tiene la ventaja de que elimina el uso de isobutileno 100% pudiéndose usar cortes de refinería de tetrahidrocarburos que lo contengan y ésto ha sido posible gracias a los estudios que realizó el IFP con respecto a la cinética de la reacción, de los que se concluye que a determinada velocidad de reacción el isobutileno es la única olefina que alcanza a reaccionar con el formaldehído. Para éste proceso es importante hacer notar que se puede combinar la producción de isopreno con la de butadieno sin ningún cambio en el equipo principal. Se usa un reactor de lecho móvil que se opera adiabáticamente que elimina el sistema de regeneración del catalizador y los problemas de corrosión.

En el proceso Marathon aunque se usan isobutileno y formaldehído, la innovación de éste proceso es la formación de un intermediario que se obtiene de la reacción entre formaldehído, metanol y cloruro de hidrógeno que tiene la ventaja de ser menos activo que el formaldehído y más selectivo, lo cuál evita la realización de reacciones laterales.

En el proceso Bayer en lugar de usar ácido diluído como catalizador se emplea un ácido sólido que puede ser una resina de intercambio iónico evitando la corrosión del equipo y facilita el manejo del agua de desecho. En éste método se recupera el calor de reacción que se obtiene de la combustión del catalizador en la regeneración haciendo óptimo el balance de calor.

En el proceso Sumitomo se puede usar ter-butanol en lugar de isobutileno y el formaldehído se puede alimentar con una pureza del 50%

- d) Se encontraron dos nuevos procesos que no se han aplicado industrialmente. En uno de ellos se asegura que se puede obtener isopreno en un solo paso con una reacción en fase vapor en un reactor de lecho fijo usando como intermediario metilal, que se obtiene de una mezcla acuosa en equilibrio de metanol y formaldehído que posteriormente se hace reaccionar con isobuteno para obtener isopreno. Tiene la ventaja de presentar altas selectividades. El otro proceso se basa en la aplicación de un catalizador que elimina la producción de un intermediario para la formación del isopreno a partir de isobutileno y formaldehído; lo cual se realiza con una reacción en fase gaseosa a una temperatura de 300°C y una presión cercana a la atmosférica.

4.- De los tres procesos de deshidrogenación que se estudiaron, dos de ellos usan isoamileno como materia prima y uno isopentano. Para los que usan isoamileno es necesario integrar una unidad de extracción ácida para tratar las gasolinas ligeras que se obtienen de una corriente de desintegración catalítica fluidizada. El proceso Houdry que usa isopentano es el más versátil, ya que se pueden deshidrogenar hidrocarburos ligeros para producir tanto monoolefinas como olefinas a partir de parafinas de tres a cinco átomos de carbono, debido a esto se puede combinar la producción de isopreno con la de butadieno variando únicamente la alimentación.

- a) La innovación más importante reportada recientemente en la

literatura, en donde interviene una etapa de deshidrogenación para la obtención de isopreno es la obtención de isoamilenos a partir de isobutano e isobuteno-2 o propileno que se someten a una reacción de desproporción seguida de una deshidrogenación y una purificación para obtener isopreno para polimerización.

c) En todos éstos procesos es necesario integrar una unidad de purificación o extracción.

5.- En México actualmente no se produce isopreno. Para una selección de un proceso adecuado es necesario hacer un estudio de disponibilidad y costo de materias primas para cada tipo de proceso ya que sería muy aventurado descartar cualquiera de ellos con las características técnicas que se analizan en el presente trabajo. Tomando como base los países productores de isopreno se observa que en Europa y Japón se producen grandes cantidades de olefinas a partir de la descomposición de naftas así como corrientes de pentahidrocarburos lo cuál favorece la utilización de procesos de extracción y de deshidrogenación; en Estados Unidos la descomposición (cracking) de los hidrocarburos líquidos del gas natural favorecen los procesos sintéticos.

## BIBLIOGRAFIA

1. Davis, C. and Blake, J.T.  
Chemistry and Technology of Rubber  
Reinhold Publishing Co. New York (1937).
2. Gallant, R.W. Physical Properties of Hydrocarbons. Hydrocarbon Processing **46**, 9 , 155-162 (1967)
3. Morrison, R.T. and Boyd, R.N.  
Organic Chemistry  
2 nd. Ed.  
Allyn And Bacon, Inc. New York (1966)
4. Encyclopedia of Polymer Science and Technology  
Vol 7 pp. 782-849
5. Schroeder, E.E. Recent Developments in Synthetic Rubber  
Technology. Chemical Engineering Nov. 21, 132-138 (1966).
6. Reis Thomas. C<sub>5</sub>'S Extraction process Uses Acetonitrile  
Chemical and Process Engineering. 53, 1 ,34-35 (1972)
7. U.S. Pat. = 2,963,517

8. U.S. Pats. = 2,379,241  
2,407,997  
2,376,104  
2,426,820  
2,386,375  
2,408,922
9. Shota, Ushio. Extraet Isoprene with DMF. Chemical Engineering  
March 6, 82-83 (1972)
10. Alternatives Viwe for Growing Isoprene. The oil and Gas Journ  
nal.  
March 15, 80-85 (1971).
11. Chohey N.P. New Bloom for Isoprene. Chemical Engineering -  
DEC. 14, 90-92 (1970)
12. Malde, M., Di Cio, A. and Massi, M. New SNAM Process for Iso  
prene Hidrocarbon Processing & Petroleum Refiner 43, 7, ---  
149-51 (1964).
13. Anhorn, V.J. Freck, K.J. and Tazuma, J.J. Isoprene Process  
Evaluation. Chemical Engineering Progress 57, 5 , 41-43 -  
(1961).
14. Unusual Reactants Highlight New Isoprene Process  
Chemical Engineering. Sep. 28, 78-80 (1964)

15. Reis, Thomas. Synthesis based on isobutylene. Chemical - and Process Engineering. 53, 2 , 68-71 (1972)
16. Isoprene-Snam Progeti. Petrochemical Handbook Issue. Hydrocarbon Processing 50 11 , 170 (1971)
17. Anhorn, V.J., Freck, K.J., Schaffel, G.S. And Brown D. Isoprene from propylene, Chemical Engineering Progress 57, 5 , 43-45 (1961)
18. Isoprene Technology faces New Influences Chemical & Engineering News. May 17, 50-52 (1965)
19. Stobaugh, R.F. Jr. Isoprene: How, where, who-future. Hydrocarbon Processing. 46, 7 , 149-157 (1967)
20. Gorbson, J.J., Morrow, W.E. and Anhorn, V.J. Scale Up By Advanced Methods. Chemical Engineering Progress. 61, 6 , 57-61 (1965).
21. Growing Rubber from Propylene Chemical week. May 6, 73-78 (1965)
22. Isoprene - The Goodyear & Rubber Co. And Scientific Desing Co. Inc Hydrocarbon Processing. 44, 11 , 229 (1965)

23. Girand, A.Y. Isoprene from C<sub>4</sub> Cuts. Chemical Engineering Progress. 57 9 , 66-72 (1961)
24. Avati, H. New Route to Isoprene seen boosting Polyisoprene Share of synthetic rubber market. Chemical Engineering.  
May 29, 42-43 (1961)
25. Isoprene - Institut Franscais Du Petrole. Petrochemical Handbaok Issue. Hidrocarbon Processing. 50, 11, 167 (1971).
26. Product R. & D. Industrial & Engineering Chemistry  
Junio 234-242 (1970)
27. Ger. Pat. 741 172
28. British Pat. 735564
29. Takagi, Kazumi. Sumitomo Synthesizing, Isoprene. in a single step. The oil and gas journal  
June 26, 66-67, (1972).
30. Reis, Thomas. Low costo Dehydrogenation of C<sub>5</sub> strems. Chemical and Process Engineering 53, 3 , 66-68 (1972)

31. Di Giacomo, A.A., Moerker, J.B. and Schall, J.W.  
Isoprene by dehydrogenation Chemical Engineering Progress  
57, 5 , 35-40 (1961).
32. Isoprene - Shell Development Co. Petrochemical Issue.  
Hydrocarbon Processing. 50, 11 , 169 (1971)
33. Dehydrogenation - Houdry Process Company Hydrocarbon Proc  
essing. (1973).
34. Kroper, H.R. Petroleum Refiner 42, 7 , 153 (1963)
35. Lobo, W.E. Chemical Engineering Progress 57 , [11] , 35  
(1961).
36. Pat. Mex. 69640
37. Morrison, J. Oil and Gas Journal 10, 10 , 52 (1970)
38. Chemical and Process Engineering, January, 36 (1972)
39. German Pat. 1,807,675
40. Orgadnikov, S.K. Chemical and Process, Engineering 53, 2 ,  
36 (1972).
41. Romanian Pat.- 50/173

42. German Pat. 7,059,435 (BASF).
43. Chemical and Process Engineering 53, 2 , 36 Ref. 17  
(1972.
44. German Pat. 1443062 (Shell).
45. German Pat. 1,808,259 (Nippon Petroleum and Chiyoda).
46. U.S. Pat. 2,435,524
47. British Pat. 589,350
48. U.S. Pat. 3,104,269
49. British Pat. 840,028
50. Inidiand Pat. 70,360