

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



DESCRIPCION DE PROCESOS EN PETROQUIMICA

T E S I S

Que Para Obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a

GLORIA PERALTA OTAÑEZ

México, D. F.

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

| | | | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------------|
| <i>Presidente, Prof.</i> | | <i>Carlos Doormann</i> | <i>Montero</i> |
| <i>Vocal</i> | <i>"</i> | <i>Jorge Martínez</i> | <i>Montes</i> |
| <i>Secretario</i> | <i>"</i> | <i>Enrique Bravo</i> | <i>Medina</i> |
| <i>1er. Suplente</i> | <i>"</i> | <i>Antonio Frías</i> | <i>Mendoza</i> |
| <i>2o. Suplente</i> | <i>"</i> | <i>Alfonso Mondragón</i> | <i>Medina</i> |

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química, UNAM.

Sustentante: Gloria Peralta Ojeda

Asesor: Ing. Enrique Bravo Medina

*Con mi más sincero agradecimiento
a mis maestros y compañeros que
me brindaron su amistad.*

*Con gratitud al personal administrativo
de la Biblioteca de Petróleos Mexicanos
por su valiosa cooperación.*

*Al Ing. Enrique Bravo Medina
por su dirección.*

*A mi madre que con su gran cariño
y esfuerzo inquebrantable hizo
posible la culminación de este
trabajo.*

A mis hermanos:

Eliseo

Edith

Josefina

Oseas

A toda mi familia con cariño.

Gloria.

*A Alberto que con su amor y comprensión
me impulsó a convertir en realidad mi
más caro anhelo.*

Con cariño a :

Vanessa y J. Carlos.

Gloria.

Indice

| | | <i>Pag.</i> |
|---------------------|--|-------------|
| <i>Capítulo I</i> | <i>Introducción</i> | <i>1</i> |
| <i>Capítulo II</i> | <i>Generalidades</i> | |
| | <i>Consideraciones generales</i> | <i>7</i> |
| | <i>Conversiones químicas</i> | <i>8,26</i> |
| | <i>Principales conversiones químicas</i> | <i>10</i> |
| | <i>Catalizadores usados en los</i> | |
| | <i>Procesos Petroquímicos</i> | <i>15</i> |
| | <i>Selección de procesos</i> | <i>20</i> |
| | <i>Operaciones unitarias comunes en los procesos</i> | <i>30</i> |
| | <i>Instrumentación de control de Los procesos</i> | <i>37</i> |
| | <i>Factores que afectan los procesos petroquímicos</i> | <i>40</i> |
| | <i>Clasificación de reactores</i> | <i>40</i> |
| | <i>Cálculo del tamaño del reactor</i> | <i>52</i> |
| <i>Capítulo III</i> | <i>Análisis de diversos procesos petroquímicos</i> | <i>57</i> |
| <i>Capítulo IV</i> | <i>Conclusiones</i> | <i>193</i> |
| <i>Capítulo V</i> | <i>Bibliografía</i> | <i>198</i> |

Introducción

El término Petroquímica, ha venido a significar todos los productos químicos derivados de las fracciones del petróleo, así como los subproductos ó constituyentes del gas natural.

Es bién sabido que los insumos básicos para la industria petroquímica son obtenidos del gas natural o como subproductos de la refinación del petróleo. La industria petroquímica convierte en materia prima una gran variedad de productos químicos intermedios y finales; los intermedios se consumen dentro de la industria misma; los finales en cualquier sector de la economía, siendo estos sectores también determinados, ejemplo, los fertilizantes en el sector agrícola; en la ganadería como complementos alimenticios; en la industria minera como productos de concentración de sus minerales; en la del petróleo mismo, como productos de extracción; desemulsificantes y como aditivos para las gasolinas, etc.

La historia de la industria petroquímica se divide en cuatro grandes períodos que se caracterizan simultáneamente por la naturaleza de la fábricas, el ritmo del desarrollo y el área geográfica de éste último.

a) Período entre las dos grandes guerras.

Hasta el año 1920, se comenzó modestamente con la fabricación de isopropanol del gas propileno de la refinería. La petroquímica tiene por ahora no solamente hechos posibles casi la total eliminación del carbón y el alquitran como fuentes de sustancias de sus materias primas; ha tenido que recorrer un largo camino para reemplazar tantos métodos de obtención de orgánicos químicos, como la fermentación; la extracción de compuestos de materias que proporciona la naturaleza y las transformaciones químicas de grasas y aceites vegetales. En los E.U. de norteamérica, la industria petroquímica consistía solamente de la producción de unas 20 000 toneladas de negro de humo; desde esta fecha comienza a desarrollarse lentamente la preparación de productos orgánicos derivados del petróleo o del gas natural.

En este mismo año, la Standard Oil of New Jersey instala la primera fábrica industrial de isopropanol por hidratación del propileno; tiempo más tarde, la Carbon and Carbide comienza a obtener el etileno del petróleo y sus clásicos derivados, especialmente el glicol.

Hacia 1928, la Cities Service obtiene directamente metanol por oxidación del gas natural; en 1930, en Pittsburg Cal. la Shells sintetiza el amoníaco; en 1935, el polietileno se prepara en laboratorios y tres años después comienza su producción semi-industrial. Por la misma época entra en escena la química del butileno con la fabricación de metil,etil-acetona y especialmente de butadieno, industria ligada a los primeros ensayos para obtener caucho sintético del petróleo. En los laboratorios de la Standard Oil of New Jersey se descubre en 1937, el caucho butilo y dos años más tarde se prepara en planta piloto.

En este período, por lo tanto podemos concluir diciendo que se establecieron las bases del gran desarrollo que pronto alcanzaría la industria petroquímica, sin embargo en todo el mundo, en los años comprendidos entre 1920 y 1940, la química del carbón estaba en pleno auge y podía satisfacer el pedido cada vez mayor de productos orgánicos y amoníaco. En vísperas de la guerra la carbonoquímica Alemana abarca ya la mayor parte de los sectores que la química Americana industrializaría después de 1940, mediante el empleo del petróleo o del gas natural como materia prima; Alemania y la URSS producían ya grandes cantidades de toneladas de caucho sintético. La petroquímica, en cambio queda rigurosamente localizada en los E.U. de Norteamérica, donde su producción alcanza en 1940, solamente 600 000 toneladas.

Los únicos productos que proporciona el mercado en cantidades importantes son el negro de humo (260 000 tons.) y el glicol; sus progresos están ligados al desarrollo del automóvil. Poco antes de la guerra, los primeros ensayos de caucho sintético refuerzan aún más esta orientación de la petroquímica americana.

b) Período de la segunda guerra mundial.

A consecuencia de la guerra y especialmente después del año de 1942, en los E.U.

se aceleró mucho el ritmo del desarrollo de la petroquímica. La producción pasó de 230 000 toneladas (excluidos los productos inorgánicos) a 1270 000 toneladas en 1944 y 1400 000 toneladas en 1945. El aumento brusco de pedidos de muchos productos indispensables para el esfuerzo bélico (caucho, explosivos, solventes, etc.) fueron una de las causas principales de este notable progreso. La materia prima requerida por un aumento considerable de producción podían obtenerse más rápidamente con las industrias del petróleo y del gas natural que con la carbonización de la hulla. A menudo los procedimientos ya existían, habían sido perfeccionados algunos años ó algunos meses atrás, pero sólo se aplicaban a una escala semi-industrial. La inversión gubernamental permitió aortar los plazos normales necesarios para alcanzar una producción en masa.

Confianza al estado mismo la construcción y explotación de las nuevas fábricas ó bien asegurando un mercado abundante a los productores que no tuvieron así ninguna preocupación económica para la colocación de sus productos. También a consecuencia de la guerra, la industria del nitrógeno se orientó más aún hacia el gas natural, de este modo se desarrolló considerablemente la extracción de aromáticos del petróleo, especialmente para cubrir las necesidades siempre mayores de la industria bélica en explosivos derivados del tolueno. En los E.U., en el período comprendido entre los años 1940-1945, se caracterizó por el aumento en masa de las fabricaciones petroquímicas y por su diversificación. La petroquímica se desarrolla también durante la guerra en el Canadá.

c) Período de Postguerra.

Después de la guerra, la petroquímica americana siguió progresando, pero a un ritmo más lento que en el período anterior; ésta disminución se debe a las perturbaciones que la reconversión originó en la economía americana. Además la fabricación de ciertos productos se había desarrollado merced a una situación especial que relegaba a un segundo plano las nociones de costo y competencia. Estas condiciones no pudieron resistir la vuelta a las condiciones económicas normales.

esta misma inestabilidad se reproduce en Europa, donde inmediatamente después de la guerra, se elaboran planes para desarrollar una industria petroquímica, a pesar de todo esto, ninguna fábrica comenzó a funcionar hasta antes de 1949. El problema era más complejo en Europa que en los E.U., la necesidad de reconstruir (especialmente) las refinerías, antes de desarrollar era en muchos países europeos, un factor de retraso desconocido en América del norte; además el pasado de la carbonoquímica Europea, y la incertidumbre con respecto al posible aumento de pedidos en un futuro próximo, hacían que resultase difícil apreciar el papel que representarían el carbón y el petróleo en el desarrollo de la química orgánica; cuestión que ante el imperativo de las circunstancias había sido resuelto rápidamente en los E.U. durante la guerra.

La estabilización económica, el rearme, la guerra de Corea y Europa Occidental, así como el final de la construcción industrial pusieron fin a esta incertidumbre e indecisión. La característica principal de este último período, fue el auge alcanzado por la industria petroquímica fuera de América del Norte. Hasta 1949, el único país que fabricaba productos químicos derivados del petróleo en Europa, era la Gran Bretaña; en Francia los comienzos de la petroquímica se remonta hacia los años 1949-1954; en Alemania empieza a funcionar hasta 1954.

La industria petroquímica en Europa Occidental se caracteriza desde sus comienzos por la gran variedad de productos fabricados: detergentes, solventes, plásticos, fibras sintéticas, amoníaco y derivados principalmente del etileno, propileno y del metano, existen profundas diferencias entre Europa y América del Norte con respecto al orden de iniciación de las distintas fábricas petroquímicas; diferencias que se deben evidentemente a los caracteres propios del mercado y del espacio de 10-15 años que separa a los dos períodos de desarrollo. Sin embargo, éste mismo lapso ha permitido que la industria Europea recupere el tiempo perdido, no en tonelaje de producción, sino en el perfeccionamiento de técnica; actualmente, en algunos aspectos Europa tiene algunas ventajas sobre los E.U. de Norteamérica.

En los años posteriores a 1950, la petroquímica empieza a expandirse a otros

paises; en 1951, entran en funcionamiento las fábricas de Cuautitlán, México; en Brasil. Hasta este período la petroquímica, había llegado a ser una fuente exclusiva de aromáticos. La próxima etapa caracterizada por series extraordinariamente trascendentales de consecuencias, fué el desarrollo de procesos para extracción de hidrocarburos aromáticos de reformados catalíticos; esto fué seguido por métodos para corrección de la desproporción entre el tolueno y el benceno, en naftas reformadas por dealquilación y la producción adicional de benceno; la eliminación del alquitrán como base del trabajo como una consecuencia del desarrollo total de la industria petroquímica.

Condiciones y aspectos importantes del desarrollo de la petroquímica.

La petroquímica, como ya hemos dicho, obtiene su materia prima de dos fuentes distintas, de las que dependen no solamente la naturaleza de los productos derivados, sino también la ubicación geográfica y las condiciones económicas del desarrollo de esta industria. La petroquímica derivada como industria derivada de la refinación del petróleo, utilizan subproductos de una industria bien determinada, cuyo principal objeto es fabricar combustibles líquidos y lubricantes, y no, proporcionar materia prima a dicha industria. La naturaleza y condiciones de subproductos del petróleo disponibles para la industria petroquímica no dependen de características geológicas sino del tipo de operaciones realizadas por las refinerías y de su capacidad de tratamiento, es decir de factores puramente técnicos y económicos, especialmente cuando la refinación se realiza en un lugar alejado de los yacimientos, por lo tanto, una fábrica de productos petroquímicos al fijar la naturaleza y volumen de producción debe tener en cuenta no solamente las posibilidades de su propio mercado, sino también el de sus proveedores.

La petroquímica, como industria derivada del gas natural, no utiliza un subproducto, sino materia prima bruta; la forma económica de transportar gases es por medio de gasoductos, por consiguiente las fábricas que utilizan dicha materia prima deben estar situadas inevitablemente en los yacimientos o bien en los recorridos de los gasoductos, de ahí que sólo los que reúnen estas características, pueden desa-

Desarrollar una industria petroquímica del gas natural.

Asociado al desarrollo de la industria petroquímica, se tienen el desarrollo de los procesos y técnicas de producción; así por ejemplo, las técnicas más económicas para producir olefinas y gas de síntesis, son respectivamente; cracking en horno tubular y formación de vapor. Por razones puramente técnicas, éstos métodos fueron primero restringidos a materiales no tan pesados como el butano, siendo conferida esta ventaja natural a aquellas regiones del mundo en donde se encontraban yacimientos del gas natural o aquellos cuyos combustibles líquidos han adquirido una demanda total de energía; aún la de sus subproductos; a pesar de lo incierto de las predicciones de la petroquímica con la industria de la química orgánica sintética como un todo es irreversible; y, además que esta clase nueva y aparentemente improbable de materiales no la excluye, sino que eventualmente se derivará del petróleo, ya se ha manifestado esto anteriormente también.

Compuestos nitrogenados, oxigenados e insaturados, formalmente obtenidos vía rutas que involucran varias etapas, estos siendo gradualmente producidos mediante una oxidación directa, nitración, aminación o deshidratación y nitración; la petroquímica, generalmente tiende a hacer de los hidrocarburos, materias primas que tengan el mismo número de átomos de carbono del producto terminado. Esto combinado con la construcción de grandes unidades de producción, han sido la causa del decremento en los precios de los productos orgánicos a una escala que tendría una similitud in concebible hasta hace unos pocos años;

Generalidades.

La mayoría de los procesos de separación para las materias primas originadas del petróleo involucran métodos físicos altamente refinados. Sin embargo, actualmente la mayoría de los procesos petroquímicos entran dentro del uso industrial como resultado de varias conversiones químicas, así como productos hechos del petróleo; tales como gasolinas de elevado octanaje y aceites lubricantes no degradables. Muchos productos petroquímicos son fundamental y económicamente materias primas básicas para fertilizantes, tales como amoníaco, plásticos, los cuales se incrementan en variedad y volumen cada año, hules en todas sus variedades; dentro de las fibras están principalmente los nylons, poliésteres y acrílicos así como el crecimiento e importancia de las pinturas.

Los productos petroquímicos son de importancia significativa en la fabricación de aceites lubricantes, aditivos, resinas y solventes así como una gran fuente de productos químicos aromáticos. Se estima que más del 80 % de los productos químicos orgánicos de la industria química están basados en la petroquímica y que el 24 % del azúfre y todos los comoductos del carbón son derivados del gas natural o del producto del petróleo.

Como ya se dijo anteriormente, el nacimiento de la petroquímica ha sido una de las historias más fabulosas conectada con la química moderna y con las investigaciones de la ingeniería:

Prescot ha tabulado y estimado el crecimiento de la industria petroquímica y de las compañías químicas para los años 1974-1978, predijo el gran crecimiento ventajoso que se espera de la petroquímica particularmente, polímeros y productos químicos para la agricultura.

Todos los productos petroquímicos están fabricados mediante conversiones químicas, y muchas de las reacciones involucradas son complejas; la mayoría de ellas se caracterizan por un proceso continuo a grandes volúmenes y bajo control de un instrumentación moderna; actualmente muchos son los sistemas controlados por computadoras.

Para todos estos procesos químicos, la base es la reacción química, o la conversión química; la importancia de estas conversiones químicas son entre otras muchas, factores esenciales. Los ingenieros son los encargados de pensar cómo hacer determinado proceso en varios niveles de sofisticación adaptando nuevas investigaciones. En el nivel más profundo, el material y la energía son absorbidos, los productos y los desechos son eliminados y la energía es conservada y degradada, de ahí que sea necesaria mucha información adicional.

Las conversiones químicas, pueden ser definidas como las reacciones químicas aplicadas a los procesos industriales; entre ellas, están incluidas en primer lugar:

- La química básica de la reacción particular
- El equipo en el cual se lleva a cabo la reacción
- La dirección del proceso, de costo suficientemente bajo para que pueda ser competitivo y provechoso.

Las características de las conversiones químicas aplicada a la fabricación de productos químicos puede ser resumido de la siguiente manera:

- 1.- Cada uno de los puntos de la conversión química fuera de la unidad o similarmente en un grupo de numerosas reacciones individuales. Estos aspectos básicos, aparte de la familia química básica, puede ser un cambio de energía, presión, tiempo de reacción, equilibrio ó materia prima.
- 2.- Frecuentemente existe segregación de fábricas por procesos de conversión química relacionados con la sección de la construcción dedicada para hacer determinado producto por medio de una conversión química dada, tales como nitración, hidrogenación, esterificación, fermentación ó alquilación.
- 3.- Frecuentemente hay una relación cerrada entre los tipos de equipo usados para hacer diferentes productos por medio de una conversión química; así por ejemplo un reactor con agitador de acero fundido provisto de serpentines de enfriamiento, llamado nitrador, se usa para una conversión de nitración en la fabricación de un número de productos, tales, como nitrobenceno, nitro-naftaleno; TNT, etc.,

4.- La producción es pequeña o de productos variables, en estos casos se puede transferir un equipo que se haya usado para una conversión similar, es decir, el equipo se convierte en equipo de uso múltiple y es más fácilmente manejado con segregación de conversiones químicas.

5.- La calidad de la clasificación de las conversiones, permite al ingeniero químico, pensar en la realización de un proceso químico individual relacionado con otros. Todo esto es necesario para tener conocimiento y para recordar principios en una forma más rápida. Este método de aprovechar las grandes facilidades al hacer cualquier producto tiene una gran ventaja, teniendo siempre por delante los conocimientos de datos generalizados para una conversión es, efectiva. Este procedimiento abrevia memorizar observaciones individuales.

6.- De las clasificaciones de las conversiones químicas, se puede concluir que éstas se dan en base al producto, porque los materiales son generalmente caros y la energía relativamente barata; incrementos ligeros dentro de la producción química afecta materialmente el provecho de la secuencia de la fabricación.

7.- Los procedimientos orgánicos e inorgánicos no necesitan ser separados industrialmente, porque el equipo y los problemas de fabricación son frecuentes y similares en ambos casos.

Tabla 2.1 Principales conversiones químicas.

| | |
|------------------------------|----------------------------------|
| —Acilación | Electrólisis |
| —Alcoholólisis | Esterificación (sulfonación) |
| —Alquilación | Combustión (oxid. no controlada) |
| —Aminación por reducción | Condensación |
| —Amonólisis | Deshidratación |
| —Aromatización o ciclización | Diazotización y acoplamiento |
| —Calcinación | Descomposición doble |
| —Carboxilación | Fermentación |
| —Caustización | Reacciones Friedel-Crafts |

- Halogenación
- Hidroformilación (oxo)
- Hidrogenación, deshidrogenación e hidrogenólisis
- Hidrólisis e hidratación (saponificación, fusión alcalina)
- Intercambio iónico
- Isomerización
- Neutralización
- Nitración
- Oxidación controlada
- Polimerización
- Pirólisis o cracking
- Reducción
- Formación de silicatos, y
- Sulfonación.

Todas estas características pueden ser muy importantes industrialmente, por ejemplo, existen muy pequeñas diferencias en las condiciones y el equipo usado para hidrogenar nitrógeno en la obtención de amoníaco o monóxido de carbono para obtener metanol, excepto en las materias primas alimentadas al reactor y el catalizador empleado.

8.- El diseño del equipo puede ser simplificado por la generalización de una conversión química parecida que por la consideración de cada reacción en forma individual. En el manejo de las conversiones químicas son importantes los conceptos físico-químicos del equilibrio y las velocidades de reacción. Es de vital importancia conocer la velocidad de una reacción así como las condiciones que incrementan dicha velocidad y el equilibrio; de ahí que sea necesario asegurar una velocidad de reacción ya que este hecho va a permitir usar equipos relativamente pequeños que refuerzan las condiciones de equilibrio.

Los diagramas de flujo de los procesos que aquí se describen, son más bien cartas

resumidas que indican puntos claves de cambios de las materias primas a los productos terminados; sin embargo cuando un ingeniero químico diseña un proceso químico para cualquier producto dado, utiliza tipos de bloques aproximados a los diagramas de flujo más complejos y detallados.

Es bien conocido que la mayoría de los ingenieros químicos no tienen contacto directo con más de una industria, es por eso que aquí trato de enfatizar los principios generales de los sistemas característicos de un proceso químico industrial específico, que posteriormente podría llegar a formar parte del conocimiento de trabajo de aún para ingenieros que llegan a ser especialistas en la materia.

Por esto es posible algunas veces, trasladar de un campo a otro un principio que ha sido practicado en cualquier otro proceso.

La presentación de los procesos químicos industriales alrededor de los diagramas de flujo y cambios de energía encabezarían un proceso lógico a través de series conectadas de pasos, más rápidamente que un intento por memorizar material puramente descriptivo.

Los procesos químicos pueden ser definidos, como los procesos industriales de productos de materias primas que encabezan productos de valor industrial elevado y que generalmente involucran una conversión o reacción química. Son muy importantes para los ingenieros químicos los canales y fuentes de información, entre los que destacan las bibliotecas públicas y privadas; la mayoría de las grandes industrias cuentan con sus bibliotecas particulares.

El control eficiente de las conversiones químicas requieren de instrumentos para controlar sus procedimientos. Para evitar impurezas perjudiciales en las materias primas, para seguir el curso de las reacciones químicas y para asegurar los requisitos de producción y pureza de los productos. El control cuidadoso de los procesos mediante análisis periódicos; así como la instrumentación moderna y controles automáticos, todos basados sobre patrones estandar's de investigación, desarrollo y diseño.

Para asegurar los procesos de una excesiva competencia, muchas de las etapas químicas u esuimos de las fábricas deben ser protegidas por un límite de tiempo, del mismo modo debe prevenirse la contaminación de las corrientes y las interferencias; las fábricas deben evitar las descargas de materiales tóxicos en el aire o en el interior de las corrientes de su localidad.

La tabla 2.2 presenta varios principios básicos de los sistemas de los procesos químicos industriales.

1.- Datos químicos básicos.

- a) productos de reacción; qué tan lejos va la reacción
- b) conversión de la reacción; qué tan eficiente es la reacción mostrada por el balance de materia.
- c) cinética, catálisis, velocidad de reacción; qué tan rápido avanza la reacción.
- d) termodinámica, cambios de energía involucrados en la reacción química y qué potencia o calor externo requiere.

2.- Serie de procesos continuos.

3.- Diagramas de flujo para representar un proceso químico y que sirven como base de diseño y operación en plantas piloto.

- a) unidades de operación o cambios físicos
- b) conversiones químicas
- c) equipo
- d) balance de materia o energía, trabajo y utilidades.
- e) trabajo y utilidades

4.- Selección de procesos químicos, diseño y operación.

- a) selección de procesos
- b) análisis estático para una planeación eficiente y operación de las plantas de producción.
- c) planta piloto como una etapa entre los productos en el laboratorio y la ingeniería química de producción

d) equipo

e) corrosión por los reactivos o los productos, qué tan grande es el equipo u material de construcción.

f) instrumentación de procesos, automatización.

g) alto vacío

h) alta presión

i) criogénesis

j) segregación de fábricas

5.- Control de procesos químicos e instrumentación.

a) control por computación y el control de la reacción que asegura productos uniformes.

b) automatización: colección de datos, procesos dinámicos, etc.

6.- Procesos químicos económicos.

a) procesos competitivos

b) materiales: balances de material

c) Energía: balances de energía

d) trabajo: seguridad de recursos de trabajo

e) gastos: seguros, administración, tarifas, etc.

f) capital : intereses y depreciación.

g) capital obsolescencia

h) mantenimiento

i) costo total.

7.- Evaluación de mercado

a) estadística y crecimiento

b) estabilidad

c) pureza y uniformidad de producto

d) condiciones físicas de producto

e) empaque: contenedores de los productos

- f) servicio remunerado
- 8.- Localización de plantas
- a) seguridad; control contra incendios y materiales tóxicos.
- 9.- Localización de plantas
- 10.- Construcción de plantas
- a) registro de inventarios
- 11.- Dirección de producción y creatividad
- a) entrenamiento de operadoras
- 12.- Investigación y desarrollo
- 13.- Patentes
- 14.- Sistemas químicos
- 15.- Fuentes de información.

La función de un ingeniero químico es aplicar la química de un proceso particular a través de los principios de ingeniería científicos coordinados; ya que a la ingeniería química le concierne los aspectos económicos de los procesos, las conversiones, la producción y las velocidades de reacción expresadas en formas diferentes. La eficiencia operacional de las plantas químicas es interpretada en términos de la producción y conversión, estos términos pueden ser definidos como sigue:

$$\text{Rendimiento en \%} = 100 \times \frac{\text{Moles del producto principal}}{\text{moles del mod. principal equiv. a la desaparición tot. del reactivo principal.}}$$

$$\text{Conversión en \%} = 100 \times \frac{\text{moles del producto principal}}{\text{Moles del mod. principal equiv. al reactivo principal aliment.}}$$

Por ejemplo, en la síntesis de amoníaco a 150 atm de presión y a 500°C, el rendimiento es frecuentemente superior al 98%, mientras la conversión estará limitada por el equilibrio al 14%, lo que significa que el 86% de la carga no reacciona y que debe

ser recitada.

Cinética.

La velocidad de una reacción química es en algunas ocasiones demasiado lenta, rara vez económica, es por esta causa que se sugiere hacer estudios de catálisis. Sin embargo no fué sino que hasta Haber y Bosch demostraron que la velocidad de hidrogenación del nitrógeno para producir amoníaco se incrementaba de gran forma mediante el contacto de un catalizador de fierro, promovido por pequeños porcentajes de K_2O y Al_2O_3 que la reacción química para la síntesis del amoníaco llegó a ser económica comercialmente.

Los catalizadores son esenciales para la mayoría de las reacciones de hidrogenación, muy pocas reacciones de hidrogenación ocurren en ausencia de catalizador. La mayoría de los catalizadores de hidrogenación son sólidos consistentes de metal u óxidos metálicos; la hidrogenación es afectada por la superficie del catalizador, se requiere de superficies amplias.

Los soportes catalíticos incrementan en gran forma el área de superficie efectiva del catalizador, lo que puede ocasionar un gran problema de costo; sin embargo a menudo el soporte de vital importancia se hace necesario, por ejemplo, en la velocidad de hidrogenación, ésta depende de la cantidad y tipo de superficie disponible. No obstante la velocidad de hidrogenación no siempre es directamente proporcional a la cantidad de catalizador empleado.

El periodo de actividad del catalizador es algo todavía incógnito; esto es porque su actividad depende de no solamente la naturaleza de los materiales en contacto, sino también de la estabilidad y permanencia de las áreas activas las cuales son igualmente responsables de la mejor función del catalizador; para estos casos son de gran importancia los promotores o sustancias que incrementan la actividad del catalizador y que frecuentemente existen en combinaciones físicas con el catalizador mismo. Estas sustancias incrementan en gran proporción esta actividad, siendo por consecuencia función de los promotores mantener y prolongar las áreas de actividad de un cata-

lizador. Algunas veces es posible reactivar la actividad del catalizador, especialmente cuando ésta pérdida se debe a la absorción de materiales, pasando hidrógeno por encima del catalizador (en el caso del catalizador de hidrogenación) por un cierto período de tiempo o en algunos casos es posible reactivarlo pasándolo sobre una pequeña cantidad de oxígeno, pudiendo ser los materiales absorbidos quemados de esta forma. Generalmente los catalizadores de una elevada actividad son de una vida corta, y, se hace necesario seleccionar catalizadores de un cierto promedio de vida. La vida de los catalizadores en los procesos industriales puede ser de un mes, un año ó más, es decir, es activo para este período de vida, después del cual es necesario reemplazarlo o regenerarlo para volverlo a usar en el reactor.

Los catalizadores se pueden preparar por un número infinito de pasos, siempre que se usen sustancias de gran pureza. Para asegurar la producción y duplicación de la actividad catalítica, en forma razonable, es pues necesario usar material de gran pureza. Porque las pequeñas cantidades que pueden actuar como sustancias envenenadoras o promotoras será la diferencia entre la preparación de un mejor catalizador. Generalmente es mejor preparar los catalizadores por medio de una reacción química que por métodos físicos o mecánicos; por ejemplo para preparar un catalizador de níquel es mejor prepararlo por precipitación de hidróxido del nitrato del níquel y del álcali que convertir el hidróxido a óxido y a Ni metálico por hidrogenación que prepararlo fraccionando una barra de níquel.

Los catalizadores deben ser almacenados cuidadosamente para evitar contacto con sustancias que puedan contaminarlo; cuando es necesario reducir un catalizador antes de su uso se deben tener precauciones en su reducción, ya que pueden ser destruidos en esta operación. Los catalizadores para su uso industrial dependen de las siguientes consideraciones:

1.- Costos de ingredientes

2.- Simplicidad y reproductibilidad de preparación.

- 3.- Vida del catalizador
- 4.- Facilidad de regeneración
- 5.- Resistencia a la contaminación
- 6.- Resistencia física
- 7.- Resistencia al choque.

Los catalizadores se encuentran disponibles en muy variadas formas y tipos. Los catalizadores de sílica-gel se encuentran en un tamaño fino en forma microesferoidal para lechos fluidos de reactores y en forma granular para otras aplicaciones, incluyendo reacciones de lecho fijo en fase vapor y líquida. Los granulares están disponibles en una gran variedad de volúmenes de poro y área de superficie en un amplio rango de tamaño de partícula. El área de superficie de los catalizadores de sílica-gel es selectivo, sus propiedades de absorción y su grado de pureza lo hacen un catalizador adecuado para muchas reacciones incluyendo halogenación, condensación, deshidratación y muchas otras.

Los catalizadores activos de Raney tienen gran aplicación en la hidrogenación, reducción y reacciones de aminación; son selectivamente excelentes para reacciones de hidrogenación altamente específicas, son versátiles y funcionales, son de bajo costo, etc.

Soportes Catalíticos.

Los soportes afectan la característica del catalizador, pueden llegar a constituir un gran factor en los procesos químicos y mecánicos involucrados en la reacción. La experiencia ha demostrado que los soportes catalíticos están íntimamente ligados a la formación y economía de un sistema catalítico. Afectan la química y la estabilidad térmica la resistencia al agotamiento y la geometría del catalizador; los catalizadores de sílica-gel, sílica-aluminio y alúmina también se encuentran disponibles en gran variedad de poros y tamaño. La tabla 2.3, muestra los diferentes tipos de catalizadores, sus formas y el tipo de reacción en donde se emplean.

Tabla 2.3

Catalizadores activos Raney.

| Grado | Tipo |
|-------|------------------------------------|
| 24 | como soporte de níquel |
| 27 | Co |
| 28 | Níquel de tamaño fino |
| 29 | Cu |
| 30 | lilo soportado con Ni |
| 4200 | Ni. |
| 3842 | Al granular Aleación de níquel. |

| Tipo de reacción | forma | tipo de reacción | forma |
|-----------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| Oxidación sin soporte | microesferoidal | Sílice soportada | granular |
| Alúmina soportada | píldoras | Pol. por condensación: | |
| Sílice soportada | esferoidal | Sílice-alúmina | microesferoidal |
| Deshidratación: | esferoidal | Hidratación sin soporte | píldoras |
| Sílice soportada | extrusiones | Oxicionación: | |
| Deshidrogenación: | | Alúmina soportada | Granular |
| Alúmina soportada | esferoidal | Purificación: | extrusiones |
| Condensación: | | Isomerización: | |
| Sílice-alúmina | microesferoidal | Alúmina soportada | esferoidal |

Ratones de material, balances de energía y cambios de energía.

En cualquier planeación de ingeniería química, debe verse la comercialización de una reacción. Los principios termodinámicos también nos proporcionan datos físicos y químicos de los reactivos y productos; además de que la termodinámica está íntimamente ligada con la energía libre que proporcionan las condiciones bajo las cuales

sólo es posible una reacción química, es decir de ser efectuada, estos cambios de energía expresados por ΔH , el cual es negativo cuando el sistema pierde energía ó involucra calor.

Procesos Continuos contra Procesos Intermitentes

En los procesos iniciales de cualquier producto químico, se llevan a cabo por medio de una serie de procesos intermitentes, pero a medida que se incrementan las necesidades del mercado se hace necesario el uso de procesos continuos que satisfagan las demandas, la reducción en costo de plantas por unidad de producción es a menudo el principal factor de cambio. Así como se incrementa el volumen de producción, el ingeniero químico deberá calcular en qué punto los costos de trabajo, investigación, instrumentación y equipo que justifiquen un proceso continuo, el cual debe involucrar el más bajo costo de unidad, costo de operación y la calidad más uniforme.

Diagramas de flujo.

Los diagramas de flujo muestran la secuencia coordinada de la unidad de conversiones químicas y operaciones de la misma, así como hacer notar lo más fundamental de un proceso químico. Los diagramas de flujo indican la entrada de materias primas y cualquier energía necesaria; del mismo modo el punto de eliminación del producto y de los subproductos. En la evaluación de los procesos, de la concepción inicial al diagrama de flujo detallado para el diseño y operación de la planta final, muchos diagramas de flujo son desechados hasta obtener el más adecuado, es decir el que mejor interprete el proceso.

Inicialmente se hacen bloques muy burdos, que se van detallando continuamente, hasta tener toda la información necesaria para el desarrollo del proceso dentro del sistema requerido por los procesos químicos industriales modernos.

Dentro de las descripciones de los procesos químicos están incluidos detalles concisos del equipo, de la operación y de las reacciones generales que se representan por medio de diagramas de flujo que deben incluir no solamente materiales, sino también trabajo y utilidades.

Selección del proceso químico, diseño y operación.

El diseño intrínseco de cualquier proceso químico inicial debe ser adecuado y flexible, puede ser simple ó complicado dependiendo de la planta y de los procedimientos requeridos; para las plantas complicadas existen especialistas llamados ingenieros de procesos que son expertos en varios aspectos modernos de diseños de procesos químicos. Es muy necesaria la experiencia que se tenga dentro de este aspecto de la ingeniería.

Plantas pilotos.

Como regla los experimentos desarrollados dentro de una planta piloto, son necesarios para cerrar la relación entre los resultados del laboratorio y los procesos químicos, además el diseño y la experimentación de una planta piloto asegurarán el costo y tiempo empleado en el proceso. El ingeniero de procesos determinará las muestras y las preguntas involucradas dentro de una eficiente operación industrial, mediante el uso del análisis estadístico en el menor tiempo posible y el menor esfuerzo; la planta piloto será construída con equipo idéntico al material que se usará en la planta comercial, para acentar sobre todo en los problemas de corrosión y poder producir en gran escala; ya que resulta mucho más económico corregir errores por experimentación en una planta piloto que corregir errores a escala industrial. La ventaja que tienen las plantas pilotos, es que pueden ser reservadas para experimentar con otro producto haciendo ligeras variaciones en el equipo.

Equipo.

Se considera dentro de este estudio, hacer énfasis en el equipo dentro de la descripción misma del proceso en los diagramas de flujo que representa dicho proceso.

Por otra parte, cualquier ingeniero químico está familiarizado con equipos industriales, tales como, bombas, filtros prensa, torres de destilación, nitradones y sulfonadores, etc., los catálogos de ingeniería química incluyen información apropiada del equipo moderno que puede ser suplida por varias marcas de producto.

Corrosión y materiales de construcción.

En las fábricas químicas es bién conocido que frecuentemente se están efectuando

reacciones químicas, por lo tanto el mantenimiento del equipo depende no solamente de la resistencia del material sino de sus propiedades selectivas de resistencia a la corrosión y para soportar los efectos de altas temperaturas y presión; las fallas mecánicas raramente se presentan, debido a que son prevenidas con el uso de material de construcción adecuado, la erosión ocasionalmente es un factor dentro de la deterioración del equipo, particularmente en los codos de los reactores continuos, lo que puede ser evitado si se usan codos de radios mayores.

En algunos casos la corrosión no se puede prevenir y solamente se puede reducir al mínimo; el avance de la ingeniería química metalúrgica y la ingeniería química misma han proporcionado diferentes tipos de materiales de gran resistencia a la corrosión, acero recubierto de hule, carbono con resina y tantalio que resiste al HCl, acero inoxidable que resiste la acción de ácido nítrico acuoso y ácidos orgánicos aún a baja presión; níquel y níquel recubierto de acero para resistir soluciones cáusticas calientes o frías. Varios materiales orgánicos poliméricos, resinas y plásticos han sido muy importantes en la lucha contra la corrosión.

Entre los materiales de construcción usados por los ingenieros químicos se encuentran muchos de los productos componentes así como algunos de los más raros, ladrillos, acero, cemento, cemento y madera, por otro lado, platino, tantalio, plata y otros.

Una de las causas de la corrosión son los pequeños residuos contaminantes de las materias primas; un ejemplo de esto es el ataque sobre el aluminio por el ácido nítrico que lleva pequeñas trazas de halógenos.

Competencia de procesos.

Los cambios son características extraordinarias de los procesos químicos. La atención potencial de cualquier proceso es de gran importancia no solamente cuando la planta se diseña en primer término, sino siempre que se diseñe con inteligencia, siempre debe tomarse en cuenta la posición competitiva relativa de un proceso actual o anticipado ó de los productos. Estudios en juicios de efectos competitivos deben ser ex-

ternados en las discusiones más importantes dentro de la ingeniería. Por ejemplo, existen muchos procesos técnicos para hacer fenol, dos para hacer ácido sulfúrico, tres para alcohol y muchos más para ácido acético; se selecciona entre varios cuál es el mejor para un lugar determinado o tiempo basados en la experiencia del ingeniero. La tabla siguiente muestra una selección de proceso, así como las alternativas para un producto determinado.

Tabla 2.4

| Producto | Proceso. |
|--|---|
| Acetaldehído | (1) $\text{CH}_3\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ |
| | (2) $\text{LPG} + \text{O}_2 \longrightarrow$ |
| | (3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{aire} \longrightarrow$ |
| Acido acético | (1) Fermentación de vinagre \longrightarrow |
| | (2) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{aire} \longrightarrow$ |
| | (3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{aire} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{aire} \longrightarrow$ |
| | (4) $\text{Cat}(\text{Ac})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ |
| | (5) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{aire} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{aire} \longrightarrow$ |
| | Gas nat. $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow$ |
| (6) Oxidación parcial de H_2C_2 y separación de varios ácidos. | |
| Anhídrido acético | (1) Destilación de diacetato de etilidina |
| | (2) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow$ |
| | (3) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{aire} \xrightarrow{\text{acet. de Mn}} \longrightarrow$ |
| | (4) $\text{H}_2\text{CCO} + \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow$ |
| Acetona | (1) $\text{Cat}(\text{Ac})_2 + \text{calor}$ (obsoleto) |
| | (2) Fermentación \longrightarrow |
| | (3) Alcohol isomopílico $+ \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ |
| | (4) cumeno $+ \text{aire} \longrightarrow$ |

| Producto | Proceso |
|---------------|--|
| Acetileno | (1) $\text{CaC}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{---}$ (2) $\text{CH}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{---}$ (3) $\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{---}$ |
| Acilonitrilo | (1) $\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow{\text{HCN}} \text{---}$ (2) $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NH}_3 + 1.5 \text{O}_2 \text{---}$ (3) $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_3 + \text{NH}_3 - 1.5 \text{O}_2 \text{---}$ (4) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCN}} \text{---} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{---}$ |
| Acido adipico | (1) $\text{Ciclohexanol} + \text{HNO}_3 \text{ ó } \text{O}_2 \text{---}$ (2) $\text{ciclohexano} + \text{HNO}_3 \text{ u } \text{O}_2 \text{---}$ |
| Amoniaco | (1) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \text{---}$ (2) $\text{pirólisis del carbón} \text{---}$ |
| Anilina | (1) $\text{Benceno} \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{Fe} \text{---}$ (2) $\text{benceno} \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2 \text{---}$ (3) $\text{Benceno} \xrightarrow{\text{Cl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{---}$ |
| Antraquinona | (1) $\text{Anh. ftálico} + \text{clorobenceno} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{---}$ (2) $\text{pirólisis del carbón} \text{---}$ |
| Benceno | (1) $\text{Ciclización, dimetilación} \text{---}$ (2) $\text{Pirólisis del carbón} \text{---}$ |
| Butadieno | (1) $\text{alcohol etílico} - \text{H}_2\text{O} \text{ (obsoleto)}$ (2) $\text{acetaldéhid} \text{---} \rightarrow \text{1:3 butanodiol} - \text{H}_2\text{O}$ (3) $\text{CH}_2=\text{CH} - \text{CHO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{---} \rightarrow \text{1:4 butanodiol} - \text{H}_2\text{O}$ (4) $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_{10} \\ \text{C}_{10}\text{H}_8 \end{array} \right\} \xrightarrow[600-630^\circ\text{C}]{18\% \text{C}_2\text{D}_3 \text{ sobre Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2} \text{---}$ |
| 1-butanol | (1) $\text{Fermentación} \text{---}$ (2) $\text{crotonaldehído} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{---}$ |

| Producto | Proceso |
|-------------------|--|
| Carbón negro | (1) Pirólisis (combustión parcial): $CH_4 \longrightarrow$ (2) Pirólisis (combustión parcial): aceite combustible \longrightarrow |
| Sosa Cáustica | (1) Causticización, sosa de desecho \longrightarrow (2) Electrólisis $NaCl \longrightarrow$ |
| Alcohol etílico | (1) Fermentación \longrightarrow (2) $C_2H_4 + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + H_2SO_4$ |
| Etileno | (1) Deshidratación de $C_2H_5OH \longrightarrow$ (2) Deshidrogenación de $C_2H_6, C_3H_8 \longrightarrow$ |
| Etilen-glicol | (1) Oxido de etileno + $H_2O \longrightarrow$ (2) etilen-clorhidrina + $Na_2CO_3 \longrightarrow$ |
| Oxido de etileno | (1) Etileno + $O_2/Ag \longrightarrow$ (2) clorhidrina $NaOH \longrightarrow$ |
| Alcoholés grasos | (1) Aceites grasos $red, Na \longrightarrow$ (2) aceites grasos $H_2 / alta presión \longrightarrow$ |
| Formaldehído | (1) Metano + $O_2 \longrightarrow$ (2) LPG $4 O_2 \longrightarrow$ (3) metanol $aire \longrightarrow$ |
| Glicerina | (1) Saponificación de aguas madres \longrightarrow (2) Syn propileno $Cl_2, H_2O / NaOH \longrightarrow$ (3) hidrogenólisis de dextrosa \longrightarrow (4) Fermentación (ICI, SDI) \longrightarrow |
| Hexameten-diamina | (1) Butadieno $Cl_2 \xrightarrow{HCN} H_2 \longrightarrow$ (2) Acrilonitrilo $H_2 \longrightarrow$ (3) adiponitrilo $H_2 \longrightarrow$ |

| Producto | Proceso |
|-----------------------|--|
| ácido hidrociónico | (1) Sal y ácido sulfúrico-----> |
| | (2) $H_2 + Cl_2$ -----> |
| Ácido hipociónico | (1) $CH_4 + NH_3 + \text{aire}$ -----> |
| | (2) $NaCN + H_2SO_4$ -----> |
| Peróxido de hidrógeno | (1). Quinonas + O_2 -----> |
| | (2) LPG + ν_2 -----> |
| | (3) isopropanol + O_2 -----> |
| | (4) $H_2O(H_2SO_4)$ <u>electrólisis</u> -----> |
| Isoneno | (1) del isopentano-----> |
| | (2) del isobutileno + H_2CO_3 -----> |
| | (3) del propileno-----> |
| | (4) del acetileno + acetona-----> |
| Metanol | (1) Destilación de la madera-----> |
| | (2) Sin. $CO + H_2$ -----> |
| | (3) LPG + O_2 -----> |
| Naftaleno | (1) Dimetilación-----> |
| | (2) Pirólisis de carbón-----> |
| Fenol | (1) $C_6H_6 + H_2SO_4$ <u>NaOH</u> -----> |
| | (2) Destilación alquitrán-----> |
| | (3) $C_6H_6 + Cl_2$ <u>NaOH</u> -----> |
| | (4) Cumeno <u>aire</u> \rightarrow <u>H_2SO_4</u> \rightarrow + acetona-----> |
| | (5) tolueno $O_2 \rightarrow$ Benzoico $\xrightarrow{-CO_2 + \text{aire}}$ Lecho fijo \rightarrow + $HCOOH$ |
| Ánh. ftálico | (1) Kalt. $\xrightarrow[V_2O_5]{+ \text{aire}}$ catalítico $\left\{ \begin{array}{l} \text{Lecho fijo} \\ \text{Lecho fluidizado} \end{array} \right.$ |
| Estireno | (1) $\text{ál. éteros para etil-benceno}$ |
| Tolueno | (1) Ciclización, dimetilación-----> |
| | (2) carbón + calor-----> |

Entre las principales conversiones químicas de la industria petroquímica tenemos entre las más importantes las siguientes:

Alquilación, dealquilación e hidrodealquilación.

El cumeno (isopropilbenceno) y el benceno son alquilados sobre un catalizador de ácido fosfónico con propileno en fase vapor a 250°C y 100 psia, frecuentemente se usan fracciones de productos de refinería. Un exceso de benceno reduce la polialquilación. La dealquilación se practica en productos aromáticos, en la producción del benceno, tolueno, xilenos y naftaleno del petróleo.

Aminación mediante amonólisis y reducción.

La aminación por amonólisis se refiere a la reacción en la cual se forma un compuesto amino usando amoníaco o amoníaco sustituido como agente. Otras aminas se preparan por reducción de un compuesto nitró.

Cracking o pirólisis térmica y catalítica.

La conversión por pirólisis es muy importante en la fabricación de precursores petroquímicos tales como olefinas. el producto principal dentro de esta conversión es el carbón negro.

Deshidratación.

Es comúnmente usada en la producción de éteres por deshidratación de alcoholes. Estos pueden ser producidos por deshidratación en fase líquida del alcohol correspondiente usando ácido sulfúrico como catalizador así como por deshidratación en fase vapor sobre un catalizador básico como alúmina.

Esterificación.

La fabricación de esteras es muy importante para solventes, plastificantes, monómeros, medicinas y perfumes así como ciertos nitratos de esteras como nitroglicerina y nitrocelulosa entre los más importantes explosivos.

Esterificación de alcoholes o ácidos orgánicos.

El etil acetato es un importante solvente, particularmente en lacas y se consu-

me en grandes cantidades, el equipo empleado para estos productos son generalmente de cobre. La esterificación de olefinas mediante la adición de varios ácidos orgánicos de cadenas cortas es uno de los métodos de producción de ésteres vinílicos insaturados que pueden ser usados en reacciones de polimerización.

Halogenación e hidrohalogenación.

Clorinación de alifáticos: La clorinación directa de hidrocarburos alifáticos ha sido muy estudiada por Hass y por la Chemical Dow Co. Un método moderno de clorinación es la oxiclорinación que produce un amplio rango de hidrocarburos clorinados de C_1 y C_2 mediante una técnica libre de contaminantes.

Hidratación e hidrólisis.

Una presentación general no usual de esta conversión o proceso unitario se puede encontrar en las principales producciones petroquímicas, sobre todos o cuando menos la mayoría de los alcoholes se pueden deshidratar para obtener otros productos específicos.

Nitración.

La nitración es uno de los mejores medios para introducir nitrógeno en una molécula de hidrocarburo, a excepción de los explosivos, la mayoría de los compuestos nitrados son convertidos a aminas por métodos de reducción. La nitración del benceno es probablemente la técnica más importante de la nitración de un producto.

Oxidación.— Es otra de las conversiones más valiosas para la petroquímica; las posibilidades de este proceso son tan variadas que resulta imposible un tipo de reacción. Generalmente, involucra la escisión del enlace carbono-carbono y carbono-hidrógeno, con la formación del enlace carbono-oxígeno, siendo uno de los reactivos más usados el aire aunque es oxígeno se ha estado usando con más frecuencia teniendo que aumentar la capacidad de producción de este último.

Reacciones Oxo- o hidroformilación.

El proceso Oxo, es un método mediante el cual se convierten olefinas alfa a aldehídos o a alcoholes que contienen uno más átomos de carbono adicionales.

Pureza y uniformidad del producto.

La última tendencia hacia la pureza de los productos ha sido en los campos farmacéuticos y nucleónicos; por ejemplo, la pureza del uranio debe ser muy elevada y la ausencia de neutrones absorbedores m , tales como, boro, son reducidos a muy pequeñas partes, por 10 al millón; todo esto requiere de la ingeniería química para diseñar o instalar muchos nuevos procedimientos; por ejemplo, extracción del solvente orgánico para purificar nitrato de uranio al grado deseado. Las investigaciones de laboratorio con frontadas por las operaciones de planta piloto, son dirigidas para obtener condiciones óptimas. de seguridad y uniformidad del producto, de esta forma es posible reducir los subproductos, costos de salarios y la instrumentación puede competir con el mantenimiento de estas condiciones, siendo de gran importancia para el ingeniero cuidar que todo esto sea llevado a cabo con precisión.

Las condiciones físicas del producto tienen gran influencia sobre las ventas del mismo, dentro de estas características están involucradas estructuras cristalinas, finura y color para los sólidos y líquidos; por ejemplo, la gasolina se seca con varios colores para proporcionar una marca distinta una de otra según sean requeridas por diferentes mercados. Entre otro de los factores de gran importancia dentro de los procesos químicos está la localización de la planta, que se determina en la mayoría de los casos por las materias primas, transportación y mercados. En la selección entran muchos factores como son la potencia, el agua, el aprovechamiento de trabajo y eficiencia, terreno disposición del agua para la planta.

Desarrollo e investigación.

Es muy importante y adecuado proteger la patente de los productos para garantizar las ganancias futuras. Dentro de los procesos químicos industriales una de las características también de gran importancia son los cambios de procedimientos, empleo de nuevas sustancias primas, nuevos productos y nuevos mercados. La investigación crea utilidades con estos cambios.

El progreso de la industria abre nuevos mercados para cada uno de los productos. Los resultados de los beneficios de la investigación pueden ser tabulados de la manera siguiente:

- 1.- Nuevos procesos y procesos perfeccionados
- 2.- Bajos costos y bajos precios de los productos
- 3.- Nuevos servicios y nuevos productos nunca antes conocidos
- 4.- Cambios de los procesos comerciales que proporcionan utilidades prácticas
- 5.- Reemplazamiento adecuado de productos obtenidos previamente sólo como subproductos.
- 6.- Libertad del consumidor para el control del monopolio extranjero
- 7.- Estabilización de negocios y empleos industriales
- 8.- Productos de gran pureza
- 9.- Productos de calidad superior, de secado más rápido y ligero.

Los nuevos productos en el comercio mundial benefician al público en todo el tiempo, de ahí que sea de gran importancia la conservación de las patentes para nuestros sistemas competitivos de libre empresa. La obtención de la patente es un procedimiento que requiere pericia y experiencia.

Sistemas químicos.

Los sistemas químicos son el paso moderno desde cualquier punto de vista de los sistemas químicos cualesquiera, porque del incremento de la complejidad de los procesos se hace necesario el uso de computadoras, otros instrumentos así como las matemáticas aplicadas a los procesos químicos industriales apropiados para resumir fundamentos generales, haciendo énfasis en los sistemas químicos; siendo por tanto el factor de más importancia que promueve el progreso de los sistemas químicos de ingeniería las computadoras y otros instrumentos de precisión.

Procesos Auxiliares.

La industria del petróleo en su diseño, operación y desarrollo ha sido la más grande fuente de empleos de ingenieros, recientemente las destilaciones simples usadas...

en los últimos años han sido generalmente reemplazadas por otras operaciones más complicadas que involucran numerosas operaciones físicas unitarias, conversiones químicas o procesos unitarios, frecuentemente de gran complejidad y gran tamaño. Todas las ramas de esta industria están interrelacionadas, así que la técnica requiere los servicios de muchos ingenieros entrenados.

La ingeniería química ha descubierto y aplicado los principios sobre destilación, transferencia de calor, flujo de fluidos; y, mediante ingenieros petroleros, el diseño y construcción así como operaciones de petroquímica y refinería.

Entre las operaciones más comúnmente usadas tenemos las siguientes:

Destilación extractiva.

En sus etapas iniciales, los procesos abarcan los procesos de destilación, la cual involucra al mismo tiempo otra operación unitaria; el flujo de fluidos y la transferencia de calor. La destilación como se sabe es un método mediante el cual podemos separar los componentes de una solución y que depende de las distribuciones de las sustancias en las fases gaseosas y fases líquidas y se aplica en los casos en donde los componentes se hallan presentes en ambas fases. En lugar de introducir una nueva sustancia para lograr una segunda fase como se hace en absorción o desorción gaseosa; la nueva fase se crea de la solución original por evaporación o condensación; por otra parte está íntimamente relacionada con la separación de soluciones donde todos los componentes son volátiles. La ventaja de este método es que en la nueva fase el contenido calórico difiere del original, pero el calor se adiciona o extrae rápidamente sin dificultad. No obstante existen ciertas limitaciones para utilizar la destilación como proceso de separación y es que en algunos casos, el cambio en la composición es tan pequeño que el proceso se hace impráctico, pudiendo en el último de los casos no variar o no haber cambio en la composición.

Las operaciones más antiguas de destilación intermitentes están actualmente substituidas por destilaciones continuas, ésta última usa sistemas que involucran precalentamiento del crudo, que permiten vaporizar dentro de una columna de fraccionación la

cual puede ser manipulada desde varios puntos para permitir retirar el material en fracciones por su punto de ebullición. Los residuos que son retirados del fondo de la columna pueden ser eliminados por vacío o por las corrientes de destilación.

En muchas de las aplicaciones de la destilación en los procesos petroquímicos, la diferencia de volatilidad es demasiado baja para ser práctica, por lo que debe ser incrementada mediante la adición de un solvente. La variación de la destilación en la que un solvente de baja volatilidad ha sido empleado para aumentar la separación es lo que se conoce como destilación extractiva; generalmente para este tipo de destilación se agrega un solvente de un alto punto de ebullición para modificar las volatilidades relativas de los componentes en una mezcla de alimentación. La alteración de las volatilidades se hace necesaria porque:

- 1.- por las semejanzas en las presiones de vapor, y,
- 2.- por la presencia de un azeótropo.

Generalmente el solvente hierve más arriba de los componentes alimentados que la formación de los nuevos azeótropos, además cualquier azeótropo indeseable desaparece con la presencia del solvente.

La ausencia de formación de más azeótropos permite que el solvente sea recuperado por simple destilación lo que hace a la destilación más atractiva y útil en los procesos que en la destilación azeotrópica. Esta última se lleva a cabo cuando se hace uso de un solvente de ligera volatilidad; un ejemplo de destilación azeotrópica es la producción de tolueno de elevada pureza usando como solvente metil,etil-cetona, así como la producción de alcohol anhidrico

absorción.

La absorción gaseosa es una operación unitaria en la cual uno o más componentes solubles de una mezcla gaseosa son disueltos dentro de un líquido. La absorción puede ser un fenómeno puramente físico o puede involucrar solución del material en el líquido con la consecuente reacción de uno o más de los constituyentes en la solución lí-

quida. La operación reversible llamada adsorción se emplea para transferir uno ó más componentes volátiles de la mezcla líquida dentro del gas. Muchos materiales son tratados por procesos de absorción gaseosa; generalmente se emplea para separar constituyentes de muy alto punto de ebullición de otros componentes de un sistema de vapor-gas. La absorción es ampliamente usada en la recuperación de gasolina natural del gas y de los vapores, también se emplea para obtener hidrocarburos ligeros de muchos procesos de refinación (cracking catalítico)

El equipo usado para un contacto continuo de un vapor y un líquido puede ser una torre empacada o una torre dentro de la cual el líquido es separado a través del flujo del gas o una torre de platos, en general las corrientes gas-líquido fluyen en contravía de una etapa a otra para obtener la más grande velocidad de absorción. Sólo en forma muy especial la operación de absorción se lleva a cabo en columnas de suspensión o en columnas de paredes mojadas u otros tipos de equipo.

Adsorción.

Puede decirse que esta operación unitaria se emplea casi con los mismos fines de la absorción. Volviendo al ejemplo de las gasolinas, esta puede ser separada del gas natural por adsorción del carbón lo que se debe en gran parte a que la adsorción aprovecha las propiedades de algunos sólidos de extraer de manera selectiva sustancias de una solución concentrándolas sobre su superficie. De este modo se puede separar entre sí los componentes de soluciones líquidas o gaseosas. una de las operaciones típicas incluyen la extracción de la humedad disuelta en la gasolina, la decoloración de los productos del petróleo y de las soluciones acuosas del azúcar, la eliminación del sabor objeetable del agua así como el fraccionamiento de las mezclas de los aromáticos y parafínicos.

Existen dos tipos de adsorción; la física o adsorción de Van der Waals que es fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de la atracción entre las moléculas de un sólido y de la sustancia adsorbida. Por ejemplo, cuando las fuerzas intermoleculares de atracción entre un sólido y un gas son mayores que las existen

les entre las moléculas del gas mismo; el gas tenderá a condensarse sobre la superficie del sólido aunque su presión sea menor que su presión de vapor correspondiente a la temperatura imperante. Por último podemos decir que la adsorción física no es exclusiva de los gases, también puede presentarse en los líquidos.

Adsorción química.

La adsorción química o adsorción activada es el resultado de la interacción química sobre el sólido y la sustancia adsorbida. La resistencia de la unión química puede variar considerablemente, pudiendo los compuestos químicos identificables no tomar forma, pero la fuerza adhesiva es mucho más grande que la que se encuentra en la adsorción física. Usualmente el calor liberado durante la adsorción es grande, del orden de una reacción química. La adsorción física sobre un sólido a temperaturas elevadas mostrará algunas veces adsorción química, pudiendo producirse simultáneamente ambos fenómenos. El proceso en una adsorción química con frecuencia es irreversible, en la desorción la sustancia originada sufre a menudo un cambio químico, este tipo de adsorción tiene una gran ventaja e importancia en la catálisis.

Filtración.

Después de enfriar una solución es común usar el método de filtración para eliminar sustancias o impurezas indeseables. Entre los procesos de filtración más importantes están los procesos de filtración por contacto, es el método común de purificación de aceites efectuándose simultáneamente la decoloración de los mismos. Las aplicaciones de los procesos típicos incluyen:

- 1.- La recolección de solutos más valiosos de soluciones diluidas, como por ejemplo en la adsorción sobre carbón del yodo de las salmueras, después de la liberación del elemento a partir de sus sales por medio de la oxidación en la recolección de la insulina de las soluciones diluidas.
- 2.- La eliminación de los contaminantes indeseables de una solución. Debido a una distribución favorable de equilibrio del soluto hacia el adsorbente, la que es frecuente

mente posible, la adsonción se transforma en una herramienta muy poderosa para este propósito, cayendo dentro de esta categoría muchas aplicaciones industriales de técnicas por etapa.

Cristalización.

Una de las operaciones de separación más antiguas y más útiles. Por medio de la cristalización se pueden eliminar las ceras del aceite crudo o del aceite lubricante para producir ceras cristalinas o microcristalinas de bajo contenido de aceite. La cristalización también se aplica en la separación de *p*-xileno de otros hidrocarburos aromáticos con una gran pureza, así como el ácido tereftálico.

La mayoría de las cristalizaciones industriales involucran cristalización de soluciones. La cristalización de un metal es básicamente un proceso de cristalización. Antes de que un proceso de cristalización pueda ser evaluado, es necesario tener cierta información básica del producto que está en solución. Cuál es la naturaleza del material a cristalizar, si es un material anhidro ó hidratado, qué relación de solubilidad existe entre el cristal y las impurezas probables, qué son los cristales y su densidad de solución, cuál es su calor específico, cuál su calor de cristalización y/o relaciones entalpia y su cristal, qué hidratos se forman y a qué temperaturas, qué tamaño de cristal se requiere y cómo puede ser separado el material de las aguas madres, etc.

Conociendo todas las características del material a cristalizar es posible efectuar una cristalización óptima. Todos y cada uno de los efectos nombrados son de gran importancia, pero es tema aquí no tratado ya que se requeriría de un capítulo especial.

Sólo puedo decir que en la mayoría de los casos de los procesos de cristalización se efectúan en forma lenta y que las aguas madres finales están en contacto con una gran superficie de cristal, así que la concentración de las aguas madres, es una solución saturada a la temperatura final del proceso. En estos casos es normal calcular el rendimiento de la composición de la solución inicial, la solubilidad del material a la temperatura final. El rendimiento está influenciado en la mayoría de las plan -

tas industriales por la eliminación de algunas aguas madres con los cristales que están siendo separados del proceso.

Extracción: Esta operación involucra la eliminación de un componente de un líquido por medio de un solvente selectivo para la acción de otro líquido. Los procedimientos de extracción selectiva por solventes es muy importante dentro de la petroquímica; otro ejemplo es la producción de benceno, toluenos, xilenos por extracción del petróleo procesado especialmente. El índice de baja viscosidad de los hidrocarburos y algunos materiales coloreados pueden ser eliminados por éste método, Generalmente, la extracción es una operación que se efectúa a contracorriente, los problemas que involucran se citan a continuación:

1.- Los equilibrios de la solución así como la separación de las dos fases no miscibles se logran mediante esta operación. Un ejemplo es la extracción de aceite o lubricantes con furfural.

Dentro de la extracción, el flujo a contracorriente se mantiene por las diferencias en las densidades de los líquidos y de cualquier fuerza de gravedad (torres verticales) ó fuerzas centrífugas (extractores centrífugos); solamente uno de los líquidos puede ser bombeado a través del equipo a la velocidad que se desee, en función de la cual se fija la velocidad del segundo. El número de variables que influyen en la extracción son muchas, y por razones obvias no pueden mencionarse aquí.

Control de instrumentación.

Los procesos químicos controlados por instrumentos automáticos hacen cada vez más complejo el desarrollo de los procesos químicos industriales. La ingeniería química no selecciona instrumentos simples para controlar temperaturas y presiones; éstos deben ser precisos para mantener un control de las condiciones de operación deseadas. En las operaciones continuas a gran escala la función de los trabajadores y de los ingenieros químicos supervisores es grande, para mantener la planta en condiciones de operación, en donde los instrumentos juegan un papel importante, las fá

bricas pequeñas que utilizan procesos intermitentes requieren más de la supervisión de los trabajadores que del ingeniero, porque las condiciones difieren en gran forma.

La instrumentación por indicación, registra y controla las variables de los procesos en casi todas las características universales extraordinarias de una fábrica química moderna. En cualquier planta química los costos de instrumentación representan un 15 % del costo total del costo de la planta. La instrumentación ha sido forzada dentro de su posición de eminente por el incremento de los procesos continuos, por el incremento del costo de trabajo y supervisión y por la disponibilidad de todo tipo de instrumentos incluyendo computadoras.

Todos estos beneficios que proporcionan la instrumentación moderna contribuyen a la productividad de las plantas petroquímicas y todas en general. Dentro de toda esta instrumentación están también incluidas:

1.- Información actualizada (instrumentos indicadores) de los termómetros de mercurio y termopares de registro de temperatura, escalas para pesar así como selladores de presión.

2.- Registros continuos. De los instrumentos especiales para registrar temperaturas, presiones, peso, viscosidad, flujo de fluidos, porcentaje de CO_2 y otros datos físicos y químicos. El registro de energía requiere indicar frecuentemente el estado en el transporte o procedimiento químico cuando se hace un cambio.

3.-Automatización completa o computadora.

El control de las diferentes variables de un proceso químico, requiere de instrumentos especiales para mantener una presión deseada, temperatura, pH o flujo de material que es muy complicado, pero, necesario. Las reacciones sensibles requieren de equipo novedoso o esquema de control complejos que es esencialmente imposible concebir para la inteligencia humana para calcular el comportamiento de los procesos durante las etapas o después de la perturbación de un estado estacionario. La facilidad con que

una computadora puede ser programada por el ingeniero, su velocidad y precisión en resolver ecuaciones diferenciales y la perspicacia para proporcionar la naturaleza del comportamiento del proceso, son tres de las razones principales para el éxito de la computadoja en los procesos industriales. Esta división de control es una especialidad por sí sola que está creciendo rápidamente con la disponibilidad de controladores automáticos y con la mejor aplicación de las matemáticas.

El control químico tiene una función tres veces más en los procedimientos de una planta.

- a) Análisis de los productos, es decir nuevas materias primas
- b) Análisis de los productos de reacción durante la fabricación, procesos de control.
- c) Análisis de la salida del producto terminado.

Los fabricantes químicos no solamente conocen las características de las materias primas que utilizan, sino que también reúnen especificaciones estrictas de control de calidad para asegurar un mínimo o ausencia completa de ciertas impurezas no deseadas. En el control de un sistema que opera continuamente, se deben fijar ciertas variables para controlar las otras en todo lo posible. Por ejemplo, es de gran importancia:

- a) La velocidad de alimentación
- b) La temperatura de la alimentación y,
- c) La temperatura de las coronas de las torres.

Con estas variables fijadas, el control de las otras es más fácil de realizar con la capacidad de un buen operador, dependiendo del grado de control de las variables, ya que de esto depende la eficiencia de la operación. La velocidad de la alimentación puede ser controlada por operación manual o con la ayuda de reguladores.

Por último, se puede afirmar que el uso de una instrumentación adecuada reduce en gran forma la cantidad de operadores.

La fig. 2.5, muestra algunos de los instrumentos más usados en las operaciones químicas.

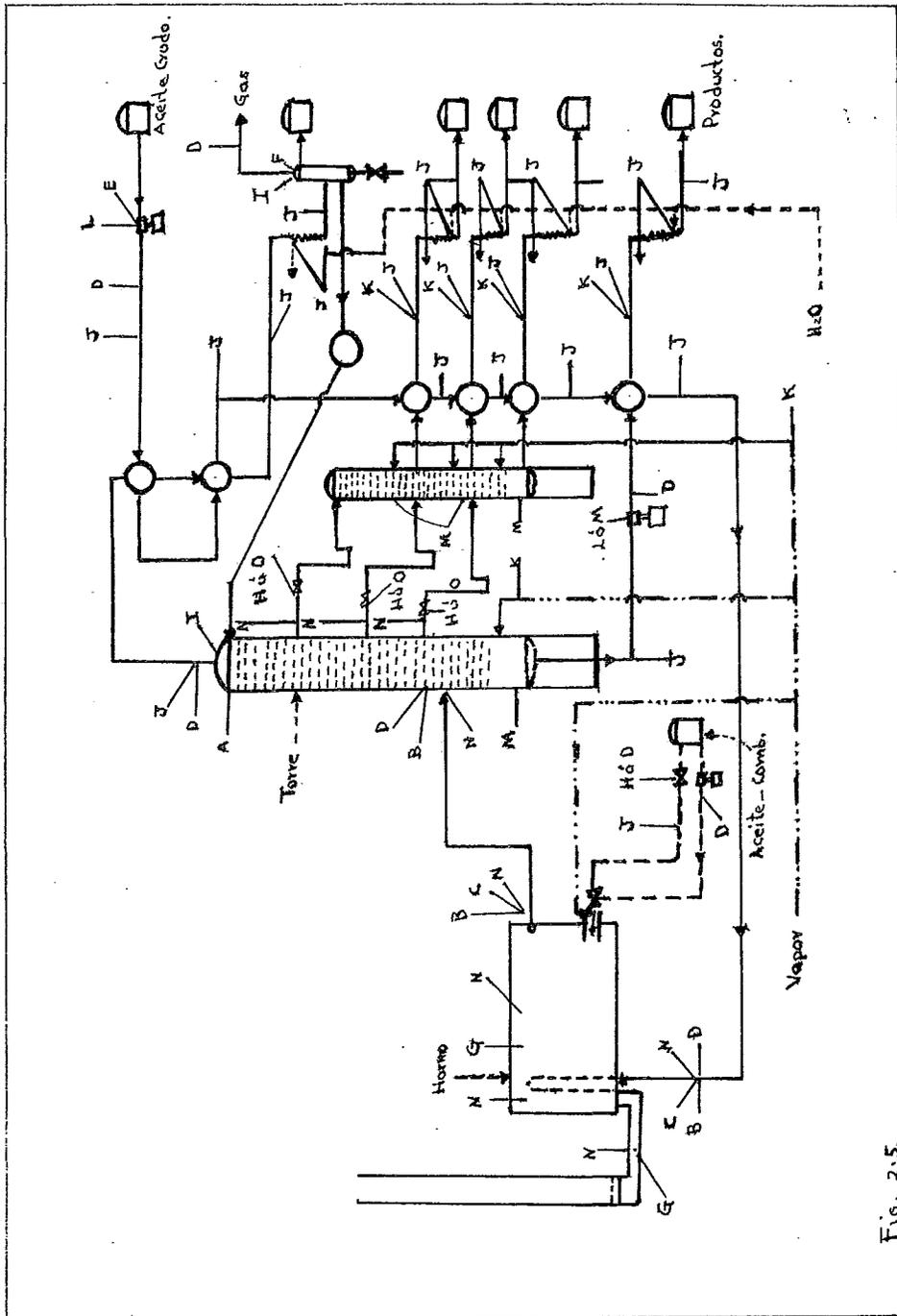


Fig. 2.5.

Leyenda de la figura 2.5.

Las letras se refieren a los siguientes instrumentos:

- A.- control de registro de temperatura*
- B.- registro pirométrico*
- C.- indicador de presión.*
- D.- indicador de presión*
- E.- control de la velocidad de flujo*
- F.- regulador de presión*
- G.- indicador de cambio*
- H.- Válvula de control manual*
- I.- válvula de seguridad*
- J.- termómetros industriales o termopares*
- K.- medidor de flujo*
- L.- regulador y contador*
- M.- control del nivel del líquido*
- N.- indicaciones termopares*
- O.- bypass (válvula de salida)*

Factores que afectan a los procesos petroquímicos.

La cinética química de los procesos es un estudio de la influencia de los factores físicos que afectan las reacciones químicas, ejemplos de estos factores son:

- 1) El tipo y tamaño del reactor usado*
- 2) El método de operación*
- 3) Control de la temperatura*
- 4) Procesos o flujos intermitentes*
- 5) Mezclas intermitentes*
- 6) Lecho fijo o fluidizado (en el caso de reacciones catalíticas)*

Estos factores son característicos de los sistemas reaccionantes, aunque esta clasificación pueda operar arbitrariamente.

Problemas en la selección de un reactor.

Cuando un ingeniero de procesos se encuentra frente a un problema de diseño de una unidad comercial, lo primero que debe hacer, es elegir el reactor que se usará en el proceso, ya que es precisamente el reactor el seno donde tiene lugar la reacción de cualquier sistema químico. El tipo de reactor (tubular, torue o tanque), el tipo de operación (intermitente, continuo, de reciclado o de una etapa) y los medios de control de la temperatura (isotérmico, adiabático, no adiabático y no isotérmico) que también pueden depender del tipo de reacción que se efectúe. En síntesis para elegir el mejor reactor y método de operación, es pecífico del sistema reaccionante, deben ser tomados muy en cuenta, ya que son las variables que van a determinar el proceso.

Tipo y tamaño del reactor.

Los tipos más comunes de reactores químicos pueden ser clasificados de acuerdo al esquema mostrado en la tabla 2.5.

Clasificación de reactores químicos

1.- Reactor homogéneo simple intermitente.

- tanques cerrados
- autoclave de balancín (utensilio de laboratorio, no usado comercialmente)
- hervidor con agitador
- hervidor con recirculación externa, pero sin agregar o eliminar material.

2.- Reactores semi-intermitentes.

- intermitente con adición continua de un reactivo
- adición en fase gaseosa
- adición líquida
- adición sólida
- intermitente con eliminación continua de un producto
- formación de gas
- precipitación de sólidos
- formación de líquidos inmiscibles
- intermitente con adición combinada de un reactivo y eliminación de un producto

Reactores homogéneos continuos

- reactor tubular longitudinal (no de mezclas intermitentes)
- tanque reactor con agitador (de mezclado intermitente completo)
- reactor tubular con alguna mezcla intermitente
- reactores tipo torre
- torres empacadas
- reactor de platos
- reactor longitudinal con inyección múltiple de un reactivo

4.- Reactores continuos heterogéneos

- reactores con contracorriente de torres empacadas
- reactores catalíticos de lecho fijo
- reactor longitudinal
- reactor de mezclado intermitente
- reactores catalíticos de lechos fluidizados y móviles

-- reactor longitudinal.

-- columna de destilación y de mezclados intermitentes.

Mezclas intermitentes.

El mezclado intermitente es un fenómeno de extrema importancia que debe ser considerada cuidadosamente en todos los diseños de los reactores de procesos. El mezclado intermitente puede ocurrir solamente en reacciones en flujo en un proceso químico. El mezclado intermitente es la mezcla de los productos y los reactivos de la reacción química por difusión a contracorriente en la parte superior del reactor, mientras que el flujo principal está en la dirección a contracorriente hacia abajo.

Reactor simple intermitente.

Para reacciones homogéneas es el tipo más común de este tipo de reactores, se pueden establecer muchos datos cinéticos. En este tipo de reactores, todos los reactivos son alimentados en el principio de la reacción, aquí no ocurre transferencia de masa, hasta que la reacción tiene lugar completamente, ejemplos de reacciones intermitentes son la amonólisis del nitroclorobenceno, hidrólisis de ésteres, polimerización de butadieno y estireno en suspensión acuosa.

El reactor semi-intermitente con adición continua de un reactante es aquel en el que un reactivo se carga primero y después otro se va agregando continuamente conforme va procediendo la reacción. Ejemplos de reacciones semi-intermitentes son la polimerización de poliálcoholes de elevado peso molecular o de los detergentes con la reacción del óxido de etileno con glicol en el primer caso y fenoles alquilados en el segundo.

En estos casos una gran cantidad de óxido de etileno se agrega a una pequeña cantidad de un reactivo menos activo. Mediante el uso de métodos intermitentes en donde el óxido de etileno se va agregando gradualmente al segundo reactivo, las grandes concentraciones de óxido de etileno peligrosas se evitan.

Otra clasificación de reactor semi-intermitentes es otro en el cual, se forma un gas o precipita un sólido durante la reacción.

Aquí también un producto volátil puede ser fraccionado continuamente, un ejemplo es la esterificación intermitente con destilación continua. Un ejemplo de este tipo de reacción es la esterificación del alcohol etílico con ácido acético para formar acetato de etilo.

Reactores longitudinales tubulares.

El tipo más común es el tubular de un paso usado en los hornos de cracking térmico, otro tipo consiste de una serie de tubos en paralelo, en ambos casos el radio de longitud del diámetro del tubo es grande. En estos reactores, la masa reaccionante es transportada a través del reactor con flujo incidental sin difusión en la dirección longitudinal.

Reactor continuo de tanque con agitador.

En el caso de mezclado intermitente, los reactores son alimentados y los productos retirados continuamente, se usan frecuentemente en la nitración en fase líquida de hidrocarburos o alcoholes.

Si en un reactor tubular, el radio de longitud o diámetro no es lo suficientemente grande, habrá algunas mezclas intermitentes y el reactor se desviará de su flujo incidental hipotético; esto generalmente es cierto para la mayoría de los reactores longitudinales comerciales. Los procesos más importantes que usan reactores tubulares están el cracking térmico del etano y propano para obtener etileno, un sistema reaccionante que emplea este tipo de reactor es la hidroclocinación del dicloruro de etileno.

Reactores de torre.

Estos pueden consistir de una torre al vacío o empujada, se emplea cuando es necesario manejar grandes volúmenes; este tipo de reactor es más económico que un tubular, sin embargo la cantidad de mezclas intermitentes es demasiado grande. Un ejemplo del uso de un reactor de torre empujada es el que usan los sistemas de producción de éter dietileno-glicol, ácido de etileno y alcohol que son alimentados a presión a la torre empujada con anillo Rasching.

Reactor de tanque deflector.

Usualmente es un tanque horizontal con una longitud de diámetro pequeño, tiene aproximadamente las mismas ventajas y desventajas del reactor tipo torre empacada.

Reactor longitudinal con múltiples inyecciones de un reactivo, es un caso especial y corresponde al reactor semi-intermitente,

Reactor Heterogéneo.

Los más comunes son los de lecho fijo, móvil y catalíticos de lechos fluidizados. Un ejemplo de reacción catalítica en fase vapor del nitroxileno a xileno.

Sistema de reacción.

Los sistemas de reacción pueden ser divididos de la siguiente forma:

- 1.- Fase líquida-homogénea: Solamente se involucran líquidos mutuamente solubles, un ejemplo de esta reacción está muy bien representada en la hidrólisis del etil-acetato.
- 2.- Fase líquida-heterogénea: Involucra dos o más líquidos inmiscibles; ejemplos de esta son la nitración del tolueno, hidrólisis del clorobenceno a fenol y la amonólisis del dicloruro de etileno.
- 3.-Reacción de un líquido con un gas: Ejemplo la clorinación fase-líquida del benceno a acetaldehído.
- 4.-Reacción en un líquido con un sólido: Sulfonación de la antraquinona.
- 5.- Reacción en fase líquida para formar un sólido: Saponificación de glicéridos.
- 6.-Reacción en fase líquida con formación de un gas: Reacción de Friedel-Crafts, liberación de ácido clorhídrico.
- 7.-Reacción homogénea en fase gaseosa: Nitración en fase gaseosa de las parafinas o la dehidroclorinación del dicloruro de etileno.
- 8.-Reacción catalítica heterogénea en fase gaseosa: Ejemplo la hidrogenación del CO para formar metanol.
- 9.- Reacción no catalítica en fase gaseosa heterogénea: Está representada por la gaseificación del carbón de coque para formar gas de síntesis.

Existen tres métodos generales de operación para reacciones químicas, isotérmicas adiabáticas y no isotérmicas. En el caso isotérmico el calor se conserva o elimina para conservar la temperatura constante, en el caso de un reactor adiabático el calor ni se guarda ni se elimina durante el curso de la reacción. En el caso no adiabático y no isotérmico, alguna cantidad de calor se agrega o se elimina durante la reacción, pero, la temperatura no permanece constante. Casi la mayoría de los reactores comerciales operan como no adiabáticos y no isotérmicos.

Efecto del tamaño y del mezclado intermitente.

Estas dos características tienen un gran efecto en los procesos cinéticos. Para propósitos de cálculos cinéticos, los reactores se pueden clasificar solamente en tres tipos básicos, que son los que se nombran a continuación:

- 1.- Reactor intermitente
- 2.- Reactor de flujo longitudinal
- 3.- Reactor de flujo de tanque con agitador.

El reactor longitudinal tiene un mezclado intermitente nulo (cero) y el reactor de tanque con agitador tiene el 100 % de mezclado intermitente, son los dos extremos entre los cuales permanecen actualmente la mayoría de los reactores de flujo. El ingeniero de procesos que es el encargado de diseñar un reactor de flujo, primero utiliza los datos cinéticos para calcular los casos extremos y entonces calcular los datos empíricos de cómo se comportará el reactor. El reactor longitudinal e intermitente son tratados matemáticamente del mismo modo. El comportamiento cinético de estos tipos de reactores básicos se indican en las curvas de concentración-tiempo, que muestran los datos de concentración de los reactores y las curvas de concentración-tiempo de las corrientes para los reactores. La ecuación cinética para los tres reactores básicos se muestran también en la tabla para algunos de los tipos de reacciones más comunes.

Las cosas igualmente importantes se deben conocer acerca de los mezclados intermitentes para diseñar un reactor.

1.- Si la mezcla intermitente se presenta en el proceso, ¿qué tiempo adicional de manejo o volumen de reactor se necesita para compensarlo.

2.- Si la compensación no es hecha, qué decrecimiento en producción o rendimiento se debe al mezclado intermitente.

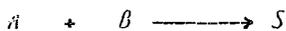
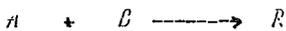
De la gráfica respectiva podemos observar que tan importantes son los efectos de mezclado intermitente, especialmente en las altas conversiones. Se puede observar que para el caso extremo de 99 % de conversión en un ratio de mol 1:1, el volumen del reactor requerido para un tipo tanque con agitación es cien veces más grande que para uno longitudinal o un reactor intermitente. De esto se deduce la importancia de este efecto en el tamaño del reactor.

Efecto del mezclado intermitente y de la distribución del producto.

En algunos procesos, especialmente aquéllos que requieren solamente un pequeño reactor, el efecto de mezclado intermitente sobre el rendimiento es mucho más importante que el efecto sobre el tamaño del reactor.

Para casos en los cuales, la distribución de producto y el tamaño del reactor es secundario, las ecuaciones tienen que ser trabajadas para un reactor intermitente, y, longitudinal. Estas ecuaciones se presentan para tres tipos principales de reacciones complejas, paralelas, en serie y complejas.

Reacciones paralelas: El caso más simple de reacción paralela $A \longrightarrow R$ y $A \longrightarrow S$ o de la forma más simple:



un ejemplo es la nitración del tolueno.

Reacciones en serie consecutivas: el ejemplo más simple; $A \longrightarrow R \longrightarrow S$ especialmente para reacciones de reactores longitudinales o de mezclado intermitente. Un ejemplo específico de la cinética de las series de reacción: $A \longrightarrow R \longrightarrow S \longrightarrow T$.

Ejemplo, la cloración del benceno.

Reacciones en serie complejas.

En la mayoría de los diseños de los reactores industriales, el problema es obtener el más alto rendimiento en tanto que se use el reactor más pequeño que dé las condiciones deseadas. Existen algunos casos en donde la distribución del producto es más importante que el tamaño del reactor mismo, y el tiempo de manejo no viene a ser ya tan importante, ejemplos de estos casos son los siguientes:

- 1.- cuando la reacción ocurre extremadamente rápida, se lleva a cabo una reacción de segundo orden.
- 2.- Cuando los reactivos y productos no son caros aún para depreciaciones moderadas del reactor, tiene un efecto muy pequeño en el costo del producto total.
- 3.- Cuando el costo del equipo para la separación de las corrientes del reactor, reciclado y purificación de los productos es de una magnitud muy elevada, más que la del reactor mismo.

Para determinar el rendimiento de un producto deseado R , para cualquier radio de alimentación dado (C_{B0} ; C_{A0}) y para cualquier porcentaje de conversión para un reactor intermitente, de flujo longitudinal o de tanque con agitador, en el laboratorio sería para una reacción que va efectuarse con respecto al reactivo A , en este caso el procedimiento sería:

- 1.- Obtener la distribución del producto experimental en un laboratorio o planta piloto en un reactor intermitente.
- 2.- Usar una ecuación apropiada y hacer un balance de material para calcular la velocidad del radio constante K de los datos intermitentes.
- 3.- Usar los valores de K y la misma ecuación empleada en la etapa (2) para calcular el rendimiento de R a otros radios mol y hacer una curva de los valores de R contra el radio de alimentación; esto da la curva de un reactor de mezclado intermitente.

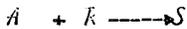
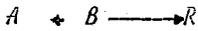
Selección y tamaño de reactores homogéneos.

Una de las primeras decisiones para diseñar un reactor, es ver qué tipo de re-

actor se necesita y cuál es mejor para un proceso específico. Cuando se tiene un proceso a gran escala se prefiere un reactor de gran capacidad; si por el contrario el proceso involucra pequeñas cantidades se prefiere un reactor intermitente. Si se selecciona un reactor intermitente o tubular el tamaño y distribución de producto se calcula usando las ecuaciones para un reactor intermitente o de flujo intermitente, si se elige una torre empacada debe usarse las ecuaciones de un reactor longitudinal.

Cálculo y distribución del producto.

Si asumimos un proceso hipotético para producir un producto R de las materias primas A y B en una reacción de fase líquida, las ecuaciones de la reacción son:



se asume que S no reacciona posteriormente con A y ningún otro producto en la serie de la reacción. La fig. muestra el diagrama de flujo del proceso hipotético.

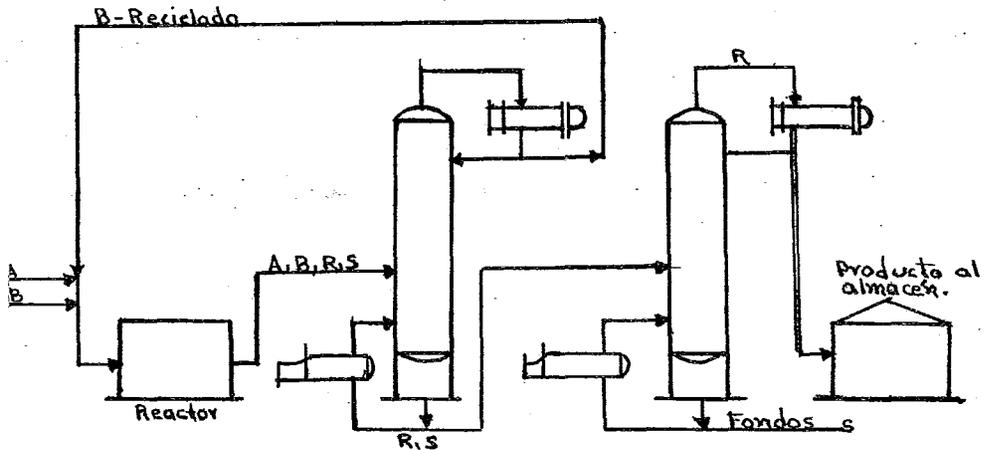


Diagrama De Flujo De Un Proceso Continuo Hipotético.

R es el producto deseado y todos los productos S deben ser retirados siempre que se comen.

El producto B que no ha reaccionado y que pasa a través del reactor puede ser reciclado, pero hay un 6 % de pérdidas en el proceso de recuperación. Cualquier producto A que no reacciona y que pasa a través del reactor se pierde en el proceso de recuperación y no puede ser reciclado. El tiempo de reacción es de varias horas y se requiere de un reactor grande.

Se descubre que un catalizador se incrementa la velocidad de reacción en un 100% se calcula que se ahorran \$ 100 000 en el costo del reactor; el problema de uso o no de un catalizador es un problema que sólo al ingeniero le toca decidir. Para una comparación preliminar de economía se calcula el costo de las materias primas de R, así como una función de radio mol de B a A en la alimentación para reactores longitudinales con o sin catalizador.

La velocidad de producción de la planta es de 10×10^6 de libras de R por año. El costo de la materia prima es de 10-20 centavos por libra de A y B respectivamente. Los valores de K son de 0,5 con catalizador, el peso molecular y las propiedades físicas de A y B así como de S se encuentran disponibles.

Solución: R es el producto deseado, no hay razón para usar una corriente de reciclado en el proceso por lo que se puede usar la ecuación:

$$R = \frac{k}{1-k} \frac{B - B_0}{A - A_0}$$

esta ecuación se combina con la ecuación de balance de material y ...

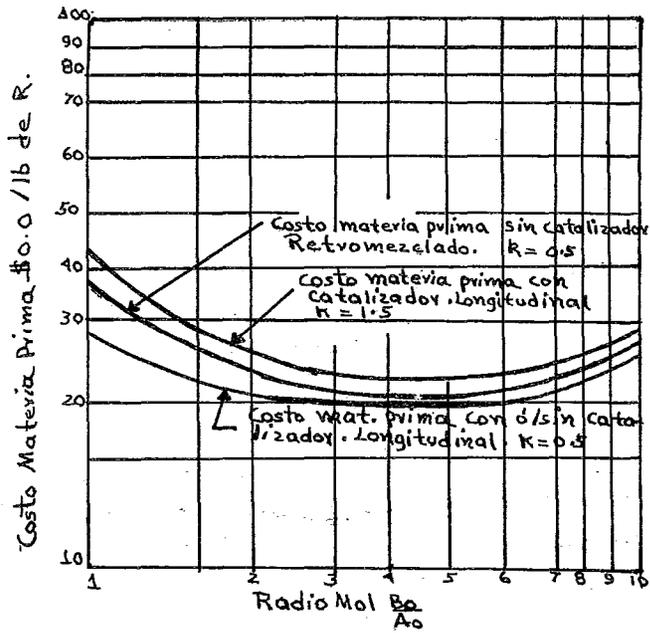
$$A_0 - A = R - S$$

$$I - B = R - S$$

se encuentran los valores de R para cada valor de B asumiendo la cantidad $R/(R+S)$ que dará el rendimiento de la reacción. En ambos casos la pérdida de materia prima B, de la corriente de reciclado por mol de producto es $0.06 B/R$. El valor de k cuando se usa catalizador es de 1.5. Sin embargo, el costo para ambos casos es el mismo ó casi el mismo. De los resultados graficados se puede observar que cuando se usa catalizador...

el costo mínimo de la materia prima fué de 23.5 centavos por lb de R, y cuando no se usó, el costo mínimo fué de 20 centavos no lo que sí podemos afirmar que el uso del catalizador si incrementa el costo total del proceso en general.

Fig. 2.4



Costo hipotético de la materia prima relacionada al uso de un catalizador en un proceso variable.

Selección y tamaño de reactores catalíticos.

Existen numerosos ejemplos de reacciones en fase vapor catalíticas en la industria química orgánica.

1.- Reducción en fase vapor de nitrobenzeno con hidrógeno.

2.- La fabricación de hidrógeno por la reacción de vapor y gas natural sobre un catalizador de níquel.

3.- La hidrogenación de nitrobenzeno a xilideno.

4.- La aminación catalítica del metano en fase vapor, etc.

Uno de los reactivos químicos más catalíticos conocidos es el reactor de lecho fijo. Aquí las partículas catalíticas permanecen fijas y sólo los gases reaccionantes se mueven a través del lecho catalítico.

Reactor longitudinal Vs reactor de mezclado intermitente.

Los lechos catalíticos fijos pueden ser clasificados en longitudinales y de mezclado intermitente; las desventajas del segundo son las siguientes:

Para una conversión específica, la cantidad del catalizador y el tamaño del reactor requiere de tamaños mucho más grandes que en caso de reactores longitudinales.

El rendimiento último del producto deseado no es tan grande como en el caso de un reactor longitudinal.

Los reactores de lecho fijo pueden ser de cualquiera de los dos tipos, pero en la mayoría de los casos se prefiere el longitudinal por las ventajas ya antes mencionadas. Las principales desventajas de un reactor de lecho fijo son las siguientes:

1.- Es difícil transferir calor al interior o al exterior del lecho catalítico en una forma nítida para prevenir los gradientes de altas temperaturas con o sin el lecho de catalizador.

2.- Cuando la velocidad de difusión a través de los poros del catalizador esferoidal es lenta comparada con la velocidad de reacción, no es posible utilizar el área de superficie total del catalizador.

3.- Cuando el catalizador necesita regeneración periódica, resulta caro el reactor de lecho fijo.

En los reactores de lecho fluidizado se usa catalizador en forma de polvos muy

finos los cuales son suspendidos a través de los gases reaccionantes pasando a través del lecho.

Cálculo del tamaño del reactor.

asumimos que ocurre una reacción hipotética: $A + B \longrightarrow R + S$

se efectúa una reacción en fase vapor sobre un sólido catalítico, asumimos además que la ecuación de la velocidad para este caso específico es la siguiente:

$$r = \frac{k_1 P_A P_B}{1 + k_2 P_A + k_3 P_R}$$

Si la reacción ocurriera en un reactor de lecho fijo longitudinal operando isotérmicamente a 1000°F , qué cantidad de catalización se requiere para que la reacción sea en un 95 % completa? usando un radio de alimentación estequiométrico y sin reciclado. La velocidad de producción deseada es de 1000 lb/hr de R. El reactor opera a 2 atm de presión con una caída de presión despreciable.

Siguiendo los pasos adecuados, primero se evaluó el valor de las constantes k_1 , k_2 y k_3 a la temperatura de reacción.

Se calculan los valores de p_A y p_B para varios valores de x de 0.95- usando un balance de material.

Se calculan los valores de r para cada valor de x .

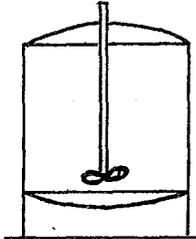
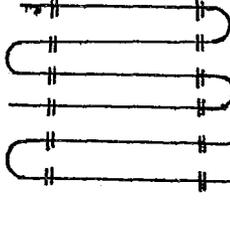
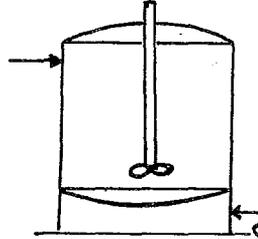
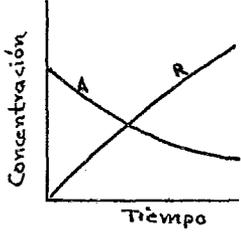
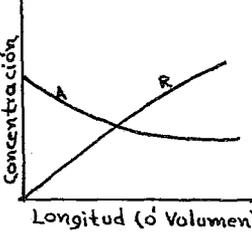
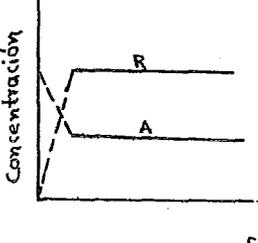
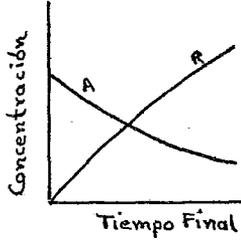
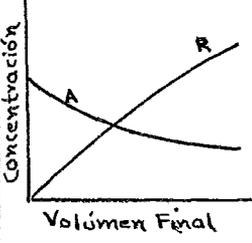
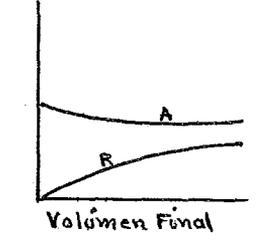
Se hace una curva de $1/r$ vs x .

Se saca el área de $1/r$ vs x desde x igual a 0 hasta x igual a 0.95.

El área es el valor deseado de W/F , en donde F es la velocidad de alimentación y W es el peso requerido del catalizador para una conversión de 95 %. Como se conoce F , se calcula W .

Uso de las ecuaciones de velocidad en el diseño del reactor.

El método de usar las ecuaciones de velocidad de las reacciones catalíticas para calcular el tamaño del reactor y la cantidad de catalización empleado para una conversión específica así como la velocidad de la alimentación, es un proceso muy simi-

| | | | |
|------------------------------------|--|--|--|
| Tipo |  |  |  |
| Historia del interior del Reactor. |  |  |  |
| Conc. Vs Volumen total |  |  |  |
| | Reactor intermitente | Reactor Longitudinal | Reactor tanque |

lar al método usado para reacciones no catalíticas. Los cálculos se pueden dividir en tres tipos, para reactores isotérmicos, adiabáticos, no adiabáticos y no isotérmicos. Para los tres casos donde la velocidad de alimentación F y la conversión deseada x son específicas, el peso del catalizador requerido puede ser calculado de la siguiente expresión:

$$W/F = \int dx/r$$

El tamaño del reactor se calcula del peso y densidad de volumen del catalizador. Los métodos de cálculo para los tres casos difieren solamente en la evaluación del término de la ecuación arriba descrita. La temperatura se puede asumir como constante a través del reactor, los valores de r pueden calculados directamente de varios valores de x . $1/r$ se grafica vs x , el área bajo la curva dará la conversión deseada.

El área es igual a $\int dx/r$ y la cantidad de catalizador W puede ser evaluado.

En el caso del reactor adiabático, el calor de reacción causa un cambio en la temperatura que por consiguiente origina cambios en las constantes de velocidad de la ecuación. Para resolver un problema de este tipo, es necesario usar un balance de calor. El balance de calor se usa para establecer una relación entre la conversión y la temperatura. Una curva de trabajo de T vs x obtenida nos indica que a cada valor de x le corresponde una temperatura; las constantes de la ecuación de velocidad pueden ser evaluadas de las curvas de cada logaritmo de cada constante $1/T$ y $1/r$ se pueden calcular; se grafica nuevamente $1/r$ vs X y de esta manera es posible conocer la relación entre la transferencia de calor y la longitud del reactor, este problema se puede resolver por el método de interacción.

Debido a todos los factores ya nombrados podemos darnos cuenta porqué la termodinámica es tan importante en los procesos químicos industriales. Las anticaciones más básicas generalmente involucran tres fases de la termodinámica que podemos resumirla de la siguiente forma: Efectos térmicos, equilibrios químicos y equilibrios

físicos. Los cálculos térmicos sólo involucran la primera ley de la termodinámica y se usan para:

- a.- Calor de reacción y efecto de la temperatura sobre el calor de reacción.
- b.- Calor sensible transferido en el precalentamiento y enfriamiento.
- c.- Calor de solución y adsorción.
- d.- Efectos de transformación (vaporización, fusión y cristalización)

El hecho más importante es el cálculo del equilibrio químico; ya que involucra cálculo del efecto de la temperatura sobre las constantes, cálculo de las concentraciones, determinación de los efectos del solvente, etc., todo esto muy importante desde el punto de vista de la economía del proceso.

Las condiciones de equilibrio son aquéllas en las cuales las fuerzas resistentes al proceso son balanceadas justamente por aquéllas que las originan. Un proceso es reversible siempre que tenga lugar en condiciones de equilibrio; el criterio de irreversibilidad debe incluir el criterio de condiciones de equilibrio a presión y temperatura constante; por lo tanto para un proceso reversible a presión y temperatura constante:

$$-dG = w_f \quad \text{y por lo tanto, } w_f = 0; \text{ si el proceso está en equilibrio para un cambio diferencial: } dG = 0$$

La constante de equilibrio para una reacción generalizada puede ser escrita en términos de las presiones parciales p , si los componentes se comportan como los gases ideales o como funciones termodinámicas como actividad o fugacidad a y f respectivamente y pueden ser usados para sistemas no ideales.

$$K = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad \text{para gases ideales.}$$

o del cambio de energía libre y la constante de equilibrio:

$$- \Delta G^0 = RT \ln K$$

por lo tanto: $\ln K = \Delta G^0 / RT$

Però resulta más sencillo calcular K a partir de las concentraciones respectivas.

Los balances de energía son muy importantes dentro de los procesos; sin embargo, en todos los balances de energía para los procesos químicos, los cambios en la energía cinética y potencial son despreciables comparados con la energía interna que pueda ser descuidada. Los sistemas de ecuaciones para un sistema de flujo viene a ser el mismo que para un sistema sin flujo o intermitente; para sistemas que no realizan trabajos con sus alrededores, las ecuaciones se reduce a :

$$U_1 + P_1 V_1 + q = U_2 + P_2 V_2$$

$$o \quad q = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

$$o \quad q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

donde H es la entalpía y se define por la ecuación:

$$H = U + PV$$

Calor de reacción

El cambio en la entalpía de un sistema cuando tiene lugar una reacción a presión constante se llama generalmente, calor de reacción. El sistema puede tener, dar o absorber calor (q) para mantener una temperatura constante en el sistema.

Exotérmica sistema que pierde calor $\Delta H (-)$

Endotérmica sistema que gana calor $\Delta H (+)$

Cuando los reactivos y productos están en estado estandar, el cambio de entalpía es el calor de reacción estandar, si la reacción es una combustión; el cambio es el calor de combustión estandar ΔH_c . Si los reactivos son elementos en estado estandar, el producto es un compuesto en estado estandar y su cambio de entalpía es el calor estandar de formación ΔH_f .

En general:

$$\Delta H = \Delta H(\text{productos}) - \Delta H(\text{reactivos})$$

para cualquiera de los casos antes especificados.

Descripción del proceso de fabricación de etileno.

Generalidades: Para describir este proceso petroquímico, analizaremos dos rutas diferentes de producción. Desde que el etileno ha llegado a ser la materia prima principal para la fabricación de etanol, hoy en día se ve con sorpresa que las nuevas plantas de etileno están basadas en etanol y están siendo objeto de varios estudios en algunos países; esta tecnología es por ahora de importancia industrial muy limitada debido a que el etileno producido de fuentes del petróleo es mucho más económico.

La fig. 1 muestra los derivados químicos más comunes de la fermentación del etanol. Los derivados de etileno incluyen polietilenos de alta y baja densidad, cloruro de polivinilo, óxido de etileno/glicol, etilen-diamina, poliestireno y acetato de polivinilo; algunos acetaldehídos comunes usados en este producto pueden producir ácido acético, y otros acetatos como ácido monocloroacético, acetato de polivinilo, anhídrido acético, 2-etil-hexanol, n-butanol y butadieno.

Estos productos son normalmente producidos por el petróleo, ya que para producir etileno del etanol se debe tomar en cuenta muchos factores, como son una cuidadosa selección del etanol, escalas de economía, disponibilidad de tecnología, potencial de mercados, posición económica del país en la economía mundial, etc.,

Deshidratación Catalítica De Metanol.

La historia de la deshidratación catalítica del etanol va desde 1797, cuando apareció el primer reporte en la literatura del etileno producido del etanol o del éter pasándolo a través de una alúmina o sílice caliente. A finales del siglo XIX se hicieron un gran número de estudios sobre la deshidratación catalítica del etanol. Después de ese siglo los incentivos comerciales para el proceso catalítico dieron gran auge a las investigaciones posteriores en este campo en muchos países.

En 1960, Winfield presentó una extensa literatura sobre la deshidratación catalítica; 291 referencias en las que el tema de la deshidratación del alcohol formaba la mayor

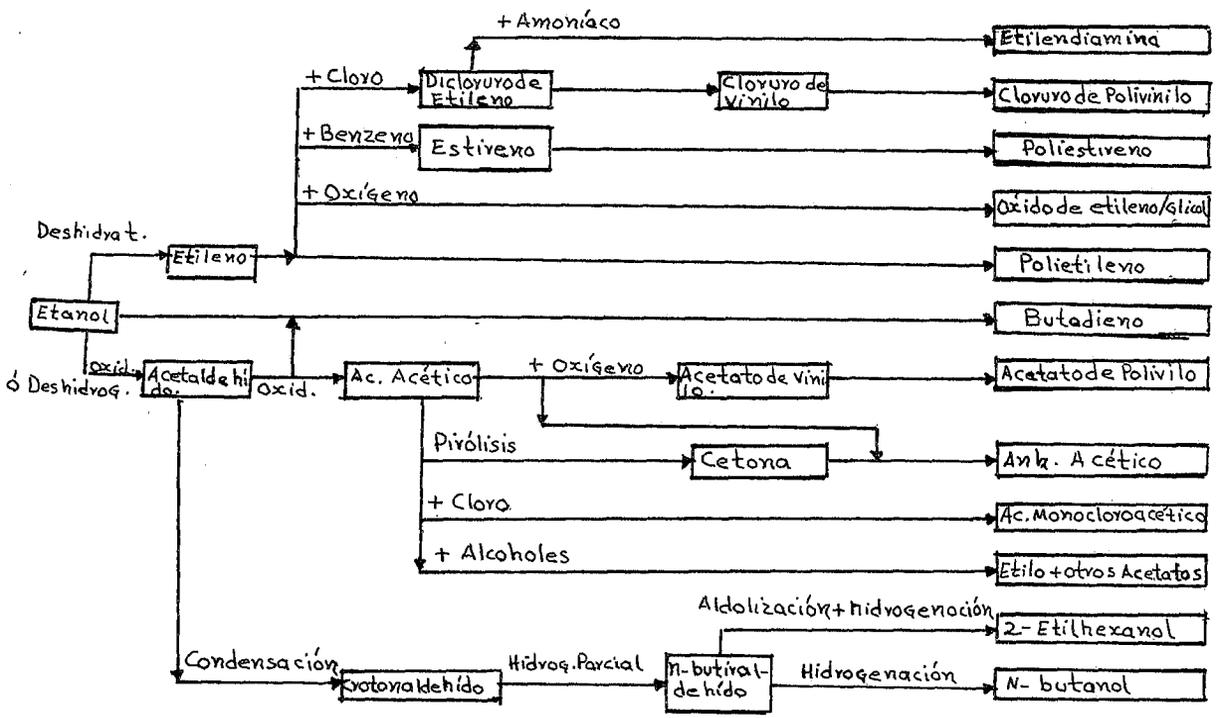


Fig. 1. ESQUEMA Simplificado De Productos Derivados Del Etanol.

parte.

La deshidratación del alcohol fué estudiada con una gran variedad de catalizadores, tales como, alúmina, sílice, arcilla, alúmina-sílice, óxidos de hafnio, fósforo, potasio, thorio, titanio, tungsteno y Zirconio; alúminas con óxidos de cobre, níquel ó cromo como promotores, magnesio, fosfato, ácido fosfórico sobre un soporte de coke, fosfato de calcio, molibdatos y ácido sulfúrico.

Los métodos industriales, sin embargo en su mayor parte, están basados en catalizadores de alúmina activada sobre un soporte apropiado de ácido fosfórico. Como resultado de esto, la alúmina por sí sola ha estado sujeta a grandes negocios como reservas para la deshidratación del etanol para la obtención de etileno, aunque si la alúmina es cristalina no sirve para esta reacción. El curso de la reacción cambia con el contenido de agua de la alúmina, para una alúmina en particular existe un contenido óptimo de agua para la producción de éter y otra para el etileno.

Fargal y Kanga investigaron los factores que controlan el deterioro de la alúmina activa durante la deshidratación del etanol, características tales como, el área de su superficie, tamaño del poro, centros activos, contenido del agua y la acidez.

Butt, Bliss y Walker propusieron cuatro esquemas de reacción para la deshidratación de los alcoholes primarios (n-butanol, n-propanol y etanol) sobre lechos catalíticos de alúmina-sílice y encontraron que las conversiones basadas en la velocidad del agua formada podría sumarse por un mecanismo controlado de superficie de reacción al cual se sobrepone un efecto interno de transferencia de masa para las esferitas catalíticas. Miller encontró e improvisó un método de deshidratación del etanol para producir etileno.

Descubrió que un catalizador derivado de una arcilla tratada con ácido sulfúrico caliente y concentrado opera a una temperatura cercana a los 100°C más baja que la de la alúmina ácida; también da etileno de gran pureza y es capaz de producir más etileno con un volumen dado de catalizador.

Miller creyó que el valor de tal arcilla dependía más que de su composición química

ca de su conformación física. A pesar de la gran cantidad de investigaciones sobre las reacciones de deshidratación de etanol sobre varias superficies catalíticas, los mecanismos no han sido establecidos, lo que en caso contrario ayudaría bastante en este proceso. Existen tres posibles esquemas para la deshidratación de etanol para éter y etileno.

a) Reacciones consecutivas.



b) Reacciones paralelas.

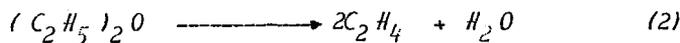
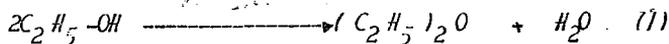


c) Reacciones simultáneas.



No existe nada claro todavía en lo que se refiere a los esquemas de reacción del etanol para producir éter y etileno, actualmente sólo es de interés académico.

Para propósitos prácticos puede aceptarse el siguiente esquema:



Como se puede observar el éter es aquí un producto intermedio y no un producto principal.

La reacción 1 sobre alúmina activada es completada a 230°C con espacios prácticos de velocidades, pero la reacción 2 solamente tiene dominio a 300°C y se pueden producir pequeñas cantidades de acetaldehído como producto principal en la reacción,



Si la reacción se lleva a cabo a 315-395°C sobre un catalizador de alúmina activado se obtiene etileno con un rúmimo de éter y con una alta pureza de aproximadamente el 96 %. Los esquemas subsecuentes de purificación convencionales se pueden usar para eliminar trazas de subproductos, tales como, aldehídos y ácidos; monóxido de carbono e hidrocarburos superiores.

Proceso Industrial.

Los métodos industriales para la producción de etileno por deshidratación de etanol, todos se han basado en el paso de vapor etanol sobre catalizadores sólidos a temperaturas elevadas. Los catalizadores preferidos son la alúmina activada y el ácido fosfórico sobre un soporte adecuado. Antes de la primera guerra mundial, la deshidratación catalítica de etanol sobre alúmina a 360°C fue puesta en práctica en Alemania para obtener etileno usado en la producción de etano para la refrigeración.

El etanol obtenido sintéticamente del etileno se incrementó rápidamente originando una disminución en la fermentación del alcohol; la ventaja del catalizador ácido fosfórico es la de producir etileno de 94.5 % de pureza después de haber sido secado; comparado con 97 % de pureza cuando se usa alúmina. Sin embargo las desventajas de los catalizadores están asociados a la corrosión y las dificultades de manejo, frecuentemente requiere descargas y reemplazamiento.

Descripción del Proceso.

La fig. 2, representa el esquema de un proceso simplificado de un proceso comercial. El etileno está siendo usado para la fabricación de estireno que es copolimerizado con butadieno, también derivado del etanol para producir el hule butadieno-estireno.

La alimentación de etanol es bombeada al interior de un vaporizador, los vapores de etanol son precalentados con vapores de alta presión y pasado sobre un catalizador de alúmina especialmente tratada para la deshidratación; en una corrida se produce aproxima-

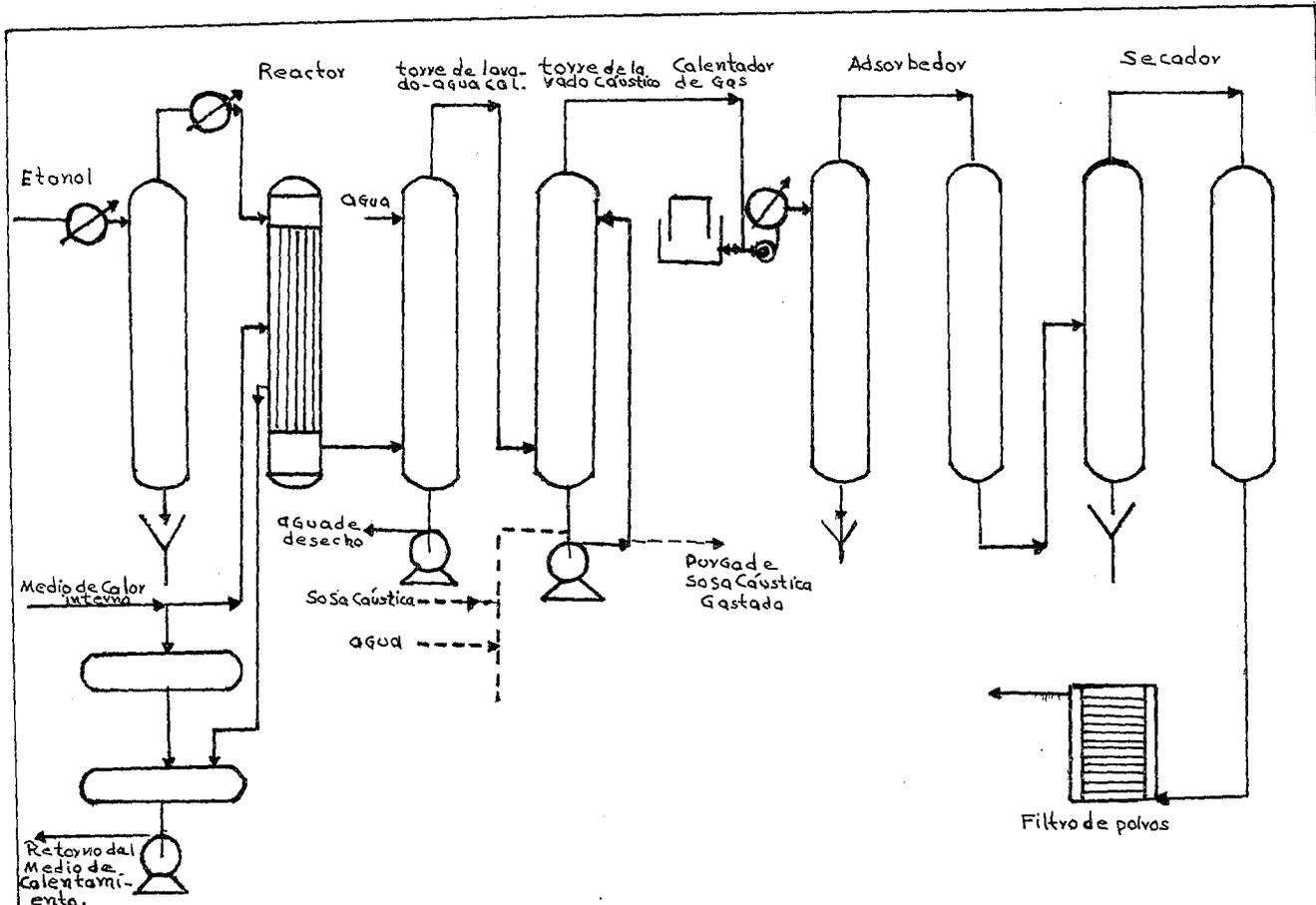
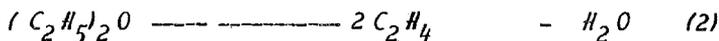
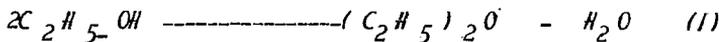


Fig 2. Diagrama De Flujo Del Proceso Etileno Del Etanol.

damente el 94 % del teórico, la mayor parte del etanol que queda es convertido a sub-productos gaseosos, solamente el 1 % no se convierte, la reacción tiene lugar en dos etapas:



El volumen suficiente de reacción es suministrado para permitir que la reacción (1) y (2) sean llevadas a cabo completamente; ésto reduce la producción de éter a un mínimo y evita la necesidad de recuperación y de reciclado del etanol.

El calor requerido para la reacción es proporcionado por la condensación del vapor de calentamiento en la coraza del reactor. El control de la temperatura es importante para la reacción, si ésta es demasiado alta, se forman aldehídos y si es excesivamente baja se forman éteres.

El reactor está diseñado para distribuir uniformemente el calor, los catalizadores son regenerados con aire a las pocas semanas de uso para eliminar depósitos de carbón. La corriente rica en gases del reactor (etileno) se apaga y el agua de lavado enfría los vapores al mismo tiempo que recupera el alcohol que no reaccionó, así como las trazas de aldehídos y ácidos. Después de este paso, sigue un lavado con sosa cáustica diluida para eliminar CO_2 . El gas es enviado a un recipiente para más tarde ser comprimido ó enfriado por un sistema de refrigeración y enviado primero a un lecho absorbedor de carbón activado para quitarle las impurezas selectivamente " más pesadas", como butano y butilenos para pasar a un segundo absorbedor que contiene a un desecante que absorbe los vapores de agua del etileno. Ambos absorbedores contienen lechos dobles para permitir una operación continua, cuando éstos se agotan son reactivados en el exterior. El etileno purificado es más del 99 %; puro y seco puede ser usado como alimentación principal para producir derivados como el polietileno, óxido de etileno, entre otros productos de mucha importancia dentro de la industria química.

Como ya se dijo antes, éste proceso resulta muy costoso actualmente; comparado con un proceso de pirólisis; sin embargo éste último trae problemas asociados con el mercado de los subproductos, en tanto que el primero no presenta este problema debido a que la ausencia de subproductos resulta una fuerte dependencia del costo de producción. La fig. 3 muestra las curvas de comparación del precio para cada proceso mencionado.

En comparación con el proceso de deshidratación, una compañía Japonesa ha desarrollado un proceso de bajo costo y alto rendimiento consistente en un cracking de hidrocarburos superiores, esta ruta es más simple y más económica que las convencionales. En concreto el diagrama de flujo involucra tres operaciones, fig. 4, cracking de productos adecuados para hacer etileno y acetileno, separación de otros productos por absorción y desorción, y purificación del etileno por extracción de un solvente.

Cracking: En la ruta, la alimentación, el vapor, el aire y el combustible son nivelados a una temperatura de $750-1110^{\circ}\text{F}$ en un precalentador de tipo vertical u horizontal, para ser enviado posteriormente al reactor de combustión. El combustible y el aire son mezclados e incendiados en el cambiador de calor generando una temperatura mínima de 3600°F . La alimentación y el vapor son fraccionados (desintegrados) a través de la flama y craqueados en el reactor; pueden ser usados para éste proceso alimentación de naftas, gas de petróleo licuado o residuos gaseosos de los aceites de refinerías. La reacción tiene lugar desde $1/100$ a $1/1100$ de una sección. La producción de etileno y acetileno es de 59 % más alta que la alimentación. Controlando la cantidad de combustible usado, la temperatura del precalentador y la temperatura del reactor se puede determinar el ratio de etileno-acetileno. La temperatura más alta favorece un mayor contenido de acetileno, continuando con el cracking, los gases son apagados con agua a 212°F ó más bajo.

Separación: Después del apagado, los gases son lavados y enfriados en una columna de lavado, de donde es alimentado a un dispositivo para eliminar el alquitrán y ser llevado a otra columna de tratamiento.

Usando carbón activado en la columna se lleva a cabo un sobrecalentamiento de las

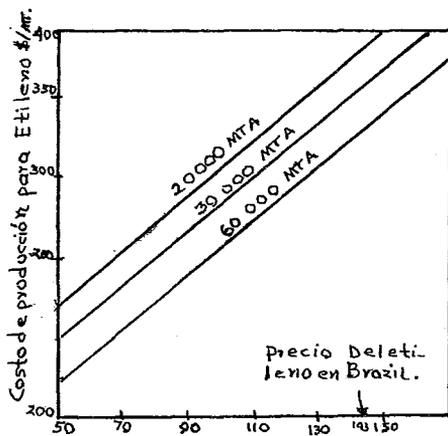
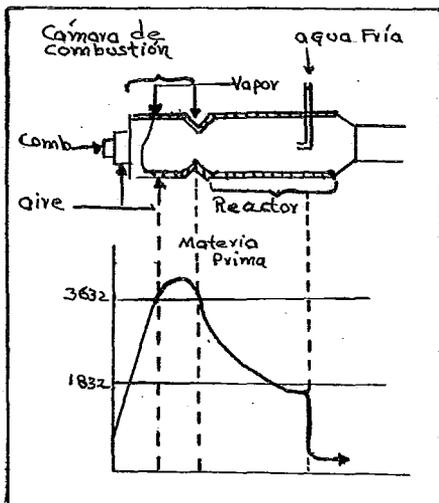


Fig. 3
Gráfica De Costo Del Etileno Del Etanol.



Perfil De Temperatura: Cámara De Combustión / Reactor.

fracciones de tres átomos de carbono o fracciones más grandes incluyendo etileno y acetileno, los productos más pesados son adsorbidos y mas tarde recuperados y usados como combustibles. En suma, las tres corrientes usadas para combustible pueden surtir con ventaja toda la energía requerida por la planta.

La mezcla de etileno-acetileno va a un extractor, en donde se usa dimetil-formamida como solvente para disolver el acetileno, quedando el etileno en la parte superior como producto; el acetileno se recupera enviando la solución de dimetil-formamida a una columna empacada de arillos Rasching en donde también cualquier cantidad de agua es eliminada por desorción de vapor.

Diseño de la columna de tratamiento.

El diseño de la columna de tratamiento es notable porque se usa una combinación de secciones de lechos-nóviles fluidizados, que consta de cuatro partes más un desacoplamiento para liberar energía del carbón activado sobrecalentado. El gas fraccionado es alimentado entre los límites del área superior a la sección próxima más alta, los gases ascienden y los compuestos más pesados de C_1 son adsorbidos por un lecho fluidoizado de carbón activado; los compuestos de C_2 , los más ligeros incluyendo etileno y acetileno van a ser sobrecalentados y como se genera calor de adsorción se requiere de un enfriador.

Sin embargo, la disminución del carbón activado de la parte inferior interna en la siguiente porción de la columna contiene algunos constituyentes ligeros así como productos más pesados. Para incrementar el rendimiento el carbón se nivela con gas rico en materiales pesados en la sección de lecho nóvil. Los compuestos más ligeros son desorbidos simultáneamente en tanto que los pesados son adsorbidos, ocurriendo de esta manera ambos procesos al mismo tiempo. Los resultados del cambiador de calor son despreciables y no se requieren tubos de enfriamiento o calentamiento. En la tercera sección el carbón disminuye vía lecho fluidizado, existe un tubo de calentamiento para mantener el perfil de alta temperatura en el fondo de la columna. En la cuarta sección se usa vapor

de alta temperatura para eliminar productos adsorbidos del carbón.

Parte del gas desorbido es tomado del fondo de la columna y usado como combustible, el resto es retornado a la tercera sección ascendiendo como gas. El acarbón activado es tomado también del fondo de la columna. Si juntamos una corriente de carbón que ha sido eliminado de la sección más alta y la pasamos a través de un regenerador a la parte superior de la columna se empieza nuevamente el ciclo.

Columna de etileno.

La columna de etileno también usa una combinación de lechos fluidizados móviles. El gas es alimentado entre las dos secciones. Los compuestos ligeros tales como, oxígeno, hidrógeno y metano no son adsorbidos y son sobrecalentados. En la primera sección de lecho móvil se requiere un gran tubo para los materiales más pesados, la tercera y cuarta sección son usadas para desorber materiales pesados; éstas secciones utilizan tubos de calentamiento y arreglos de lechos fluidizados. Parte del gas desorbido es descargado como combustible del fondo del recipiente, en tanto que los residuos se usan como gases ascendentes. El carbón activado usado en la columna de etileno no requiere de un regenerador aparte (opcional). La razón para elegir dos tipos de carbono son sus diferencias en la afinidad por los hidrocarburos.

Como puede observarse, el diagrama de flujo del proceso es de lo más simple y cumple muy bien los requisitos de las condiciones de la reacción.

Costos estimados para una planta.

| Operación /ton. de producto. | Cantidad | Costo. |
|---|----------------------|---------|
| Precio de unidad | | |
| Alta de aliment. | 1.9 ton | \$38.38 |
| Alta combustible | 0.505 " | 10.28 |
| Costo comb. pesado | 0.282 " | 4.27 |
| Carbón activado | 142 lb | 3.60 |
| Amelilporranida | 2.0 " | 0.93 |
| Alta de calentamiento | 5.4 ton | 0.35 |
| " de enfriamiento | 6.8 " | 0.68 |
| Costo eléctrica | 36 Kw | 6.42 |
| Trabajo | 222/12 homb. trabaj. | 0.99 |
| Depreciación, mand. y amon. 19% de inst./año. | | 15.55 |
| | | \$81.57 |

Precio para un radio de etileno-acetileno del 1.6

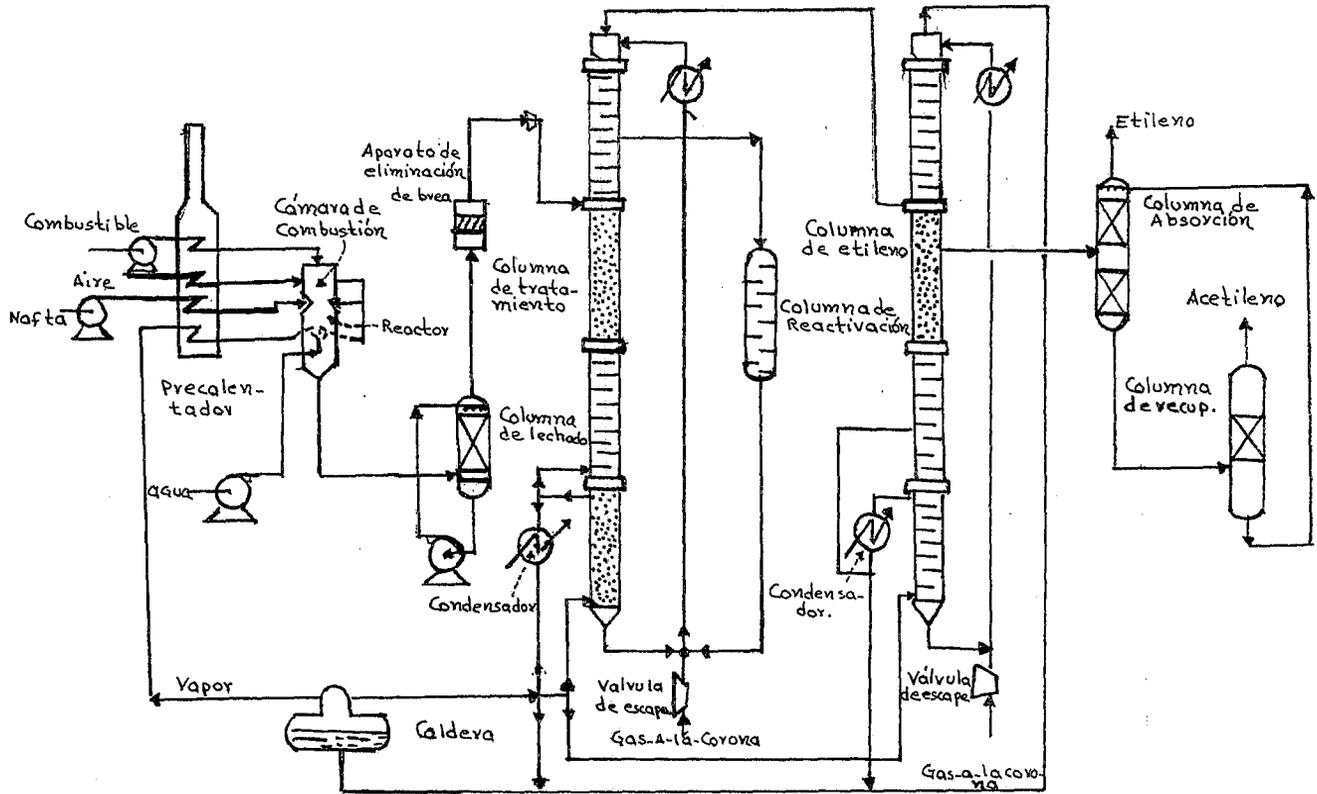


Fig. 4.
Diagrama De Flujo Para El Etileno De Cracking De Naftas.

Descripción del proceso de fabricación de xileno

El xileno se obtiene de ciertas fracciones del petróleo por reformación ó hidroformación catalítica. La fracción del xileno separada del reformador puede ser vendida como tal ó concentrada por destilación. Si se desea separar isómeros puros, se disponen de varios métodos. El diagrama de flujo involucra la recuperación del isómero "para" mediante una cristalización fraccionada continua. El isómero orto, puede ser separado de otros isómeros por destilación fraccionada antes, después, con ó sin separación de *n*-xileno. La reformación catalítica de una fracción de nafta seleccionada, rinde un producto rico en benceno, tolueno y xilenos. Por combinación de procesos de extracción-destilación se produce una fracción mezclada de xilenos; la composición es variable, pero, generalmente contiene tres isómeros de xileno y etil-benceno en la siguiente composición:

| | |
|-------------|---------------|
| Etilbenceno | 8.6 a 13.2 % |
| p-xileno | 17.1 a 20.3 % |
| m-xileno | 45.5 a 52.2 % |
| o-xileno | 18.0 a 24.4 % |

Para generar el isómero para por cristalización fraccionada, los xilenos mezclados se secan pasándolos sobre alúmina activada y entonces enfriado en dos etapas por intercambio de calor y refrigeración. Los tanques de almacenamiento en cada etapa permiten a los cristales de p-xileno crecer en un punto tal que pueden ser separados rápidamente del líquido frío en una centrífuga. La primera etapa de enfriamiento (a -70°C) es completada por el uso de etileno como un agente refrigerante. Una segunda cristalización de los cristales ya fundidos necesita solamente propano como congelante. La centrífuga de la primera etapa (más rica en orto y meta isómeros que la alimentación original, pero con algo de p-xileno) se usa para enfriar la alimentación nueva y se envía al almacén para su uso como solvente.

La centrífuga de la segunda etapa (contiene aproximadamente de 40-50 % de p-xileno) se recicla a la corriente de alimentación del xileno. La corriente del producto contiene p-xileno de 95 % de pureza.

Una modificación del proceso descrito hace uso de una columna de pulsación para la purificación final. La masa de cristales de la segunda pasada del enfriador (65 % de *p*-xileno) entra a la corona de la columna. Los cristales fluyen a contracorriente a un resque de xileno fundido del tanque de fundición al fondo de la columna. Los componentes de punto de fusión más bajos junto con los líquidos (lechado) abandonan por medio de un filtro la corona de la columna. El *p*-xileno fundido puro deja el fondo de la columna y se mueve a través de esta por medio de una bomba de pulso en la línea de operación del producto, a 200 pulsaciones/min.

Procesos recientes: Nuevas fuentes de xileno derivadas de vías procesos que involucran la desproporción del tolueno o la transalquilación del mismo con trimetil-benceno los productos son principalmente bencenos, y xilenos. Si la transalquilación de la alimentación se limita al tolueno (Polimetil) y benceno (sin derivados de etil-benceno) el producto xileno no contendrá etil-benceno. Técnicamente dos moles de tolueno producen una mol de benceno y una mol de xileno. En la práctica industrial, las condiciones de desproporción pueden ser ajustadas para producir un volumen de xilenos, a bencenos de 1.5 a 1. Las operaciones, son procesos en fase vapor que emplean catalizador de un metal no noble. Los procesos no requieren hidrógeno. Las reacciones de alquilación y desproporción están gobernadas por las relaciones de equilibrio. Esto requiere grandes volúmenes de reciclado de la sección de recuperación del producto de la planta a la sección del reactor. Los reportes indican que este proceso rinde un líquido de 95-97%. La composición del producto es de 26% de *p*-xileno, 24% de *o*-xileno, y 50% de *m*-xileno. Sólo una mínima cantidad de xileno derivado del tolueno ha sido producida comercialmente.

Propiedades: El *o*-xileno es claro, menos colorido, líquido inflamable, tóxico con un olor característico, su P.M. es de 106.16, su punto de fusión es de -25°C , punto de ebullición de 144°C . Soluble en etanol y éter e insoluble en agua.

El *m*-xileno es un líquido menos colorido, de punto de fusión de -47.9°C y punto

de ebullición de 139.1°C ; el p-xileno son cristales menos colonidos (ó líquido), su P_m es de 106.16, su punto de fusión 13.2°C y de ebullición de 138.5°C .

Aspectos económicos: Los métodos de producción de xileno sigue cerradamente a anillos usados para tolueno. Los aceites ligeros contienen solamente 8 % de xilenos y con frecuencia no se recupera en forma pura. Durante la segunda guerra mundial, el petróleo llegó a ser la fuente principal de xilenos; esta industria siguió siendo una fuente importante de producción de xilenos después de la guerra, la demanda decreció cuando se usó como solvente industrial y como componente de las gasolinas para la aviación.

La más grande salida del xileno, será sin duda para gasolinas de motor, Grandes cantidades de xilenos mezclados se usan como solventes.

El o-xileno puede ser separado más fácilmente por destilación, pero las mezclas de m- y p-xilenos residuales requieren de métodos más complicados de tratamiento como la cristalización. El xileno tiene usos muy importantes, en la fabricación de ácido tereftálico (TPA) y dimetil-tereftalato (DMT) y el o-xileno para la fabricación de anhídrido ftálico. El m-xileno se usa en la fabricación de ácido isoftálico. El p-xileno es el isómero más importante en la fabricación de fibras sintéticas. En la actualidad todos los xilenos provienen del petróleo. Menos del 2 % de los xilenos en 1970 se derivaron del carbón. Una cantidad mínima se produce vía un proceso de desproporciónación o transalquilación del tolueno.

En el presente, las plantas de p-xileno varían en tamaño de 7 a 240 millones de Kg/año. Las plantas de o-xileno varían de 10-100 millones de Kg/año. Sólo existe un productor de m-xileno.

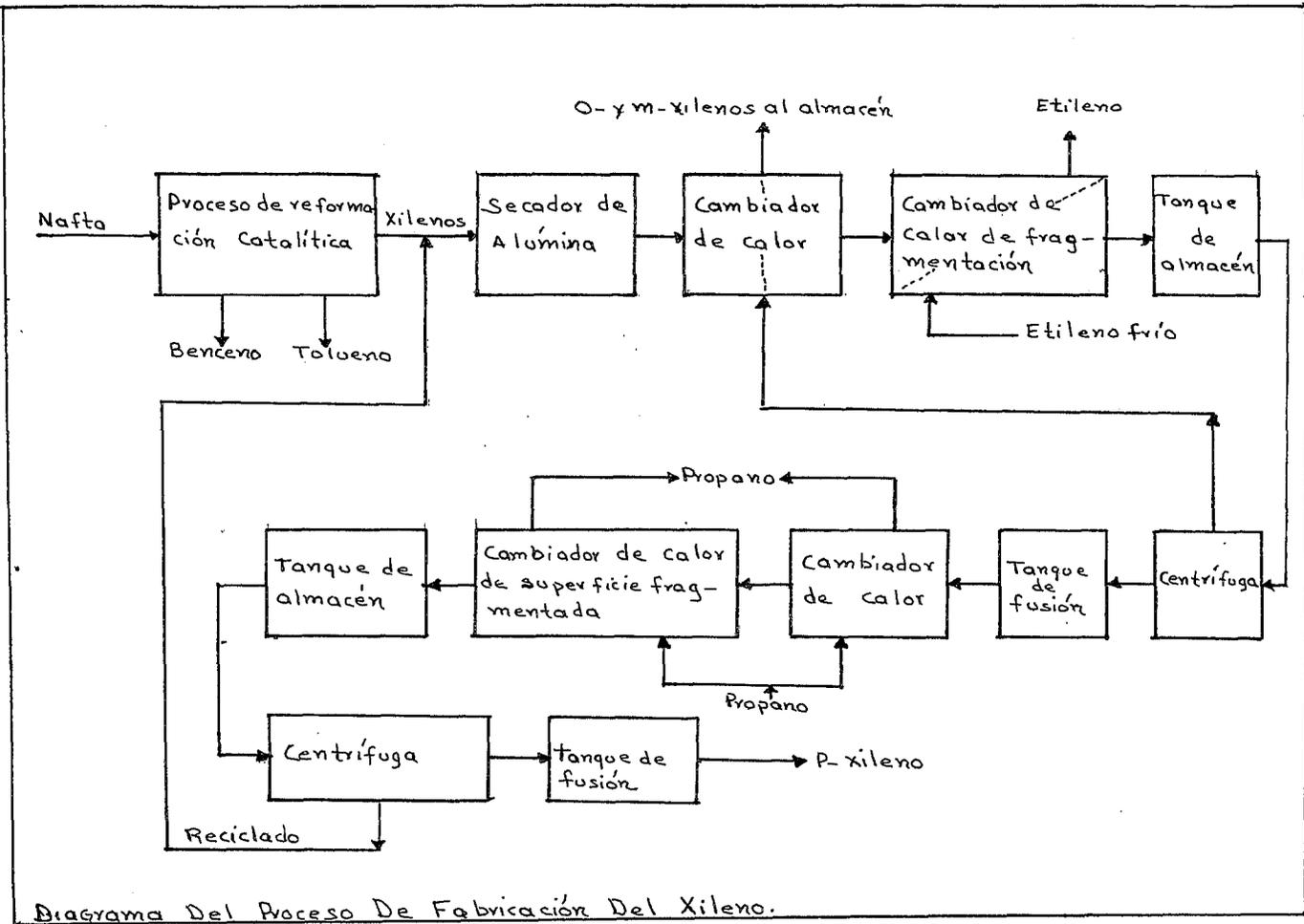


Diagrama Del Proceso De Fabricación Del Xileno.

Descripción del proceso de fabricación del tolueno.

Requerimientos de materia prima

Base: 1 ton. m. de tolueno

Alimentación de naftas

ácido sulfúrico

Sosa cáustica

Metil-etil-cetona

El tolueno es producido especialmente de las fracciones del petróleo ricas en naftas mediante formación catalítica (conocida como hidroformación). Esto involucra deshidrogenación en presencia de hidrógeno (el cual reduce la formación de coque) para producir una mezcla de hidrocarburos aromáticos, especialmente, tolueno.

Para la síntesis del tolueno, la materia prima hidroformadora debería ser rica en dimetil-ciclohexano, metil-ciclohexano, y etil-ciclohexano (los tres compuestos principales de la síntesis del tolueno). Otros naftenos, tales como, ciclohexano, y, dimetil-ciclohexano producen benceno y xileno respectivamente. La alimentación principal también contiene hidrocarburos nafténicos entre los que son típicos el n-heptano y dimetil-hexano. Los compuestos pasan a través del hidroformador principal sin cambiar y consecuentemente contaminan la hidroformación del tolueno. El petróleo crudo y la gasolina natural son procesados por destilación para producir la alimentación principal hidroformadora. Las gasolinas naturales pueden ser fraccionadas para producir un máximo de volumen de alimentación.

Reacción típica.



La alimentación principal (una fracción de nafta seleccionada) se recalienta en un cambiador de calor y se vaporiza totalmente a 565°C en un horno. Aquí se une con H_2

rico (70%) y el gas se recicla a 575°C pasando la mezcla a través de un reactor con un tiempo de contacto de 15 segundos. El reactor contiene catalizador de deshidrogenación consistente de 10 % de dióxido de níobio sobre aluminio. La reacción tiene lugar a una temperatura de 535 a 575°C y a una presión de 150 - 300 psi y una velocidad-espacio de 0.6 (vol. de alimentación por hora dividido entre el volumen del catalizador en el reactor). El radio de gas reciclado (70 % H_2) es aproximadamente 170 m^3 / bbl de la carga del reactor (1 barril = 42 galones ó 159 litros en la ind. del petróleo). Los gases de reacción pasan a través de los cambiadores de calor (recalentamiento de la alimentación) a un condensador y separador gas-líquido. Aquí gran parte del gas húmedo es separado y comprimido (75 - 200 psi) para ser reciclado al horno y al reactor para incrementar la concentración de hidrógeno. El hidrógeno tiende a reducir los depósitos de coque y mantener la actividad catalítica. Los gases residuales y líquidos pasan a una columna de estabilización y adsorción convencional (fraccionadores) los cuales producen gases combustibles (butanos, etc.) y gasolinas. El último contiene aproximadamente 21 % de tolueno. Son necesarios dos o más reactores para una operación continua debido a la inactividad de la formación de coque sobre el catalizador. Un reactor se usa para la operación de deshidrogenación, en tanto el segundo está siendo regenerado por combustión con aire y oxígeno. Generalmente el aire se combina con un gas inerte (principalmente N_2 y CO_2), así que la mezcla contiene aproximadamente 1.5 % de oxígeno. Por último se combina con el coque formando CO_2 y agua mientras el gas inerte elimina el calor de combustión. La mezcla pasa a través del lecho catalítico, la temperatura se eleva de 370°C (interior) a 595°C . Los gases calientes pasan a las calderas de agua caliente de desecho. El catalizador regenerado es recalentado por los gases combustibles calientes; los gases inertes y el agua son purgados con gas húmedo de los separadores a presión atmosférica.

Los productos hidroformados de la etapa de dos pasos (38 %) son alimentados a la planta de recuperación del tolueno en donde son destilados. Aquí tienen lugar tres divisiones: La primera, una fracción de benceno y la última una de xileno. La fracción

principal contiene aproximadamente 65 % de tolueno y se alimenta a una torre de destilación azeotrópica. La mezcla azeotrópica se asocia libremente con las parafinas y naftas y van a la parte superior de la torre a la planta de recuperación de cetona, ya que si se usa un hidróforador de un sólo paso, (21 % de tolueno), la fracción principal contiene aproximadamente 39 % de tolueno. Una mezcla de metil-etil-acetona (90 %) se agrega a la torre azeotrópica. En la planta de recuperación de cetona, el tolueno debido a su alto punto de ebullición se mueve hacia abajo de la torre y se elimina del fondo como tolueno crudo. Los crudos se llevan a la columna (torre intermitente) en donde los residuos de metil-etil-acetona y algo de tolueno son eliminados como una fracción. Esta fracción se regresa a la torre azeotrópica. El tolueno libre de acetona se carga al mezclador en donde se lava con ácido sulfúrico al 98 %, con agua caliente de lavado y NaOH para eliminar pequeñas cantidades de olefinas. El tolueno lavado se regresa a la columna de refinación en donde se vuelve a destilar para producir productos de nitroación del tolueno de calidad.

La planta de recuperación de metil-etil-acetona separa los hidrocarburos no aromáticos mediante una extracción a contracorriente con agua. La extracción de cetona se separa del agua por destilación y se regresa a la torre azeotrópica. Los productos no aromáticos de la extracción del agua, son destilados para eliminar el agua y la cetona dejando a esta última libre de hidrocarburos no aromáticos.

Existen varias alternativas de procesos para la fabricación de tolueno y han sido desarrolladas por varias organizaciones. Los procesos difieren en detalles de diseño, condiciones de operación y tipo de catalizador usado.

Selección de procesos: Los valores de los hidrocarburos aromáticos, no pueden ser separados fácilmente de los no aromáticos de puntos de ebullición similares. Los procesos más ampliamente usados son la destilación extractiva, destilación azeotrópica, extracción de solvente y adsorción selectiva.

La destilación azeotrópica hace uso de una solución acuosa de metil-etil-acetona, nitrometano, metanol ó dióxido.

En la destilación extractiva, los solventes usados son el fenol, cresol, furfural y anilina. Uno de los procesos más ampliamente usados, son los procesos de extracción líquido-líquido; uno usa SO_2 y otro una solución de dietileno-éter.

Entre las propiedades del tolueno están las siguientes: líquido colorido, inflamable, olor similar al benceno, su PM es 92.13, su punto de ebullición es de 110.8°C , su punto de fusión es de -95.1°C , soluble en etanol, éter, acetona y benceno; insoluble en agua.

Aspectos económicos: El tolueno se usa casi completamente como materia prima para la fabricación de TNT (trinitrotolueno) y como un componente de las gasolinas de aviación. Ha llegado a ser un bloque importante de construcción en la industria petroquímica, colocado en cuarta categoría atrás del etileno, del benceno y del monileno. La más grande cantidad de tolueno, un 50 % se convierte a benceno por hidrodetilquilación. La desalquilación de tolueno a benceno se usa en gran escala cuando el precio de benceno relativo al precio del tolueno se eleva demasiado. Los solventes representan la segunda salida principal del tolueno, sin embargo se espera que este uso decline. La demanda de tolueno para la fabricación de di-isocianato de tolueno (espumas de poliuretano) muestran un crecimiento de 12 % por año, lo que demuestra el elevado potencial de crecimiento del tolueno. El tolueno se usa también en la fabricación de dinitro-tolueno, como agente gelatizante e impermeabilizante del agua en la composición de explosivos militares y de la industria, actualmente son casi de aplicación militar. Existe competencia industrial en cuanto a precio de explosivos debido a que no existen grandes compañías fabricantes de TNT. Otra salida del tolueno, son las gasolinas, como componente importante, uso que se incrementará en el futuro. Actualmente, casi todo el tolueno se deriva del petróleo, aproximadamente el 84 % de la reformación catalítica y 12 % de la pirólisis de las gasolinas, muy pequeñas cantidades vienen como subproducto de la fabricación del estireno.

Las plantas de tolueno varían en capacidad de 30-600 millones de litros/año.

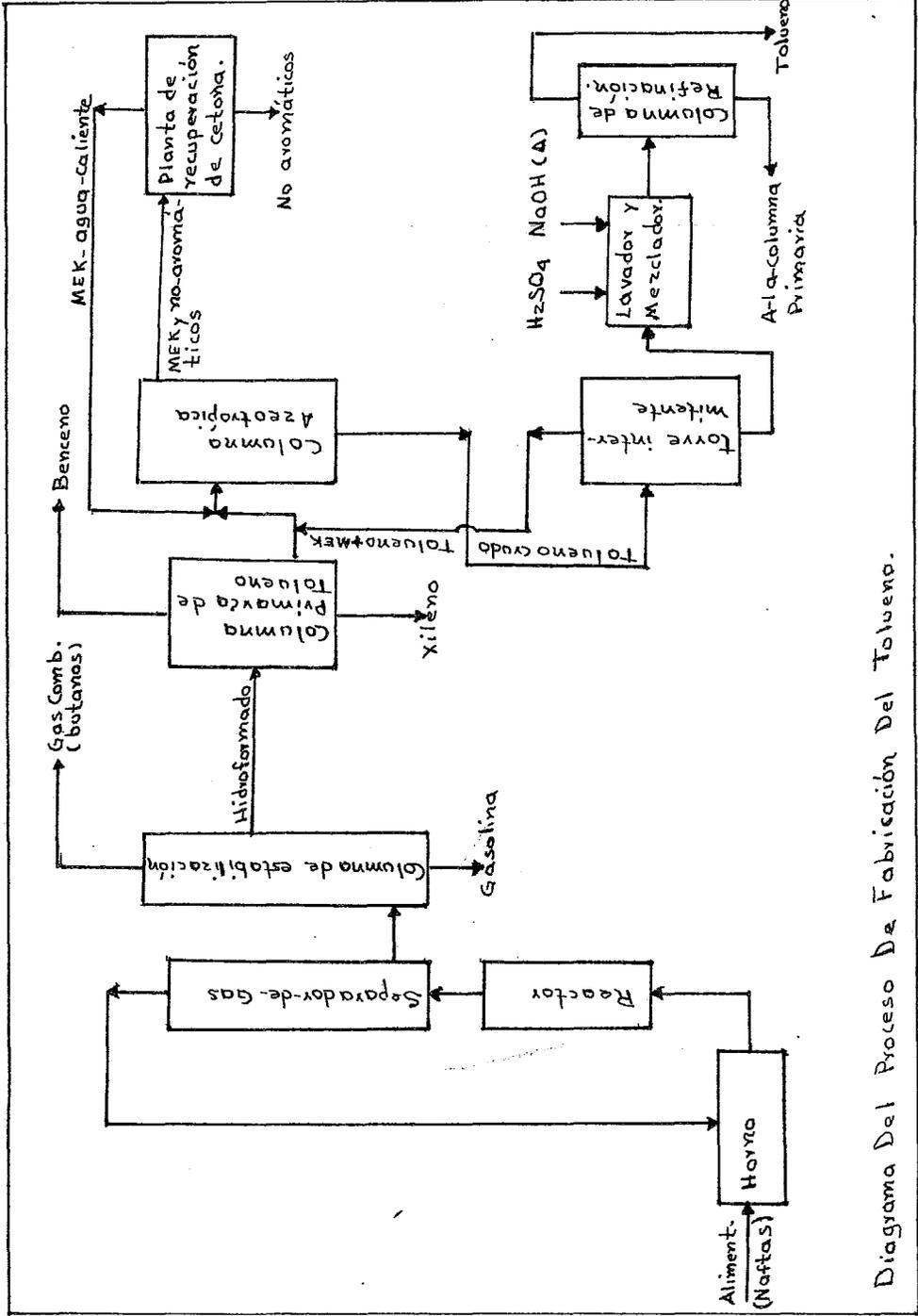


Diagrama Del Proceso De Fabricación Del Tolueno.

Descripción del proceso de fabricación de oxo-gas.

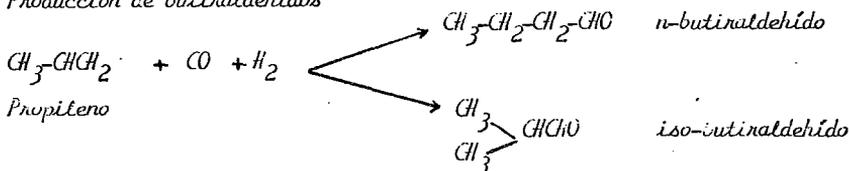
El crecimiento de la producción de resinas vínicas en años recientes ha sido acompañada por un gran incremento en la emenda de plastificantes; lo que constituye hoy-día entre 30-40 % en peso de producto terminado. Los plastificantes para PVC generalmente consisten de C_7-C_{13} (alcoholes) los cuales pueden ser producidos vía el proceso-oxo de una olefina, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de cobalto.

La reacción oxo fué descubierta en 1938 por Roelen de Alemania; pero por algunas razones antes y después de la segunda guerra mundial, la primera planta comercial fracasó, en 1952 la tecnología básica del proceso oxo fué aprovechada por todas las compañías interesadas, libres de derechos.

Los catalizadores de cobalto son usados universalmente para la reacción oxo, aunque recientes investigaciones han indicado que el octacarbonilo de dicobalto o el hidrocobalonitrilo es el catalizador más activo, $Co(CO)_4_2$. Para operaciones arriba de 150 grados centígrados y aproximadamente 3000 psi se puede usar casi cualquier sal de cobalto, en casos contrarios los ya mencionados. Usualmente las olefinas de bajo peso molecular reaccionan a bajas temperaturas, y, más rápidamente que las olefinas de alto peso molecular. Las presiones en operaciones comerciales son del rango de 100-250 atm. Estas reacciones son llevadas a cabo por lo general en fase líquida.

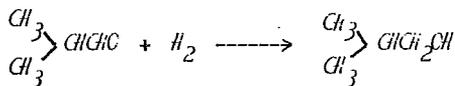
Las siguientes ecuaciones para propileno son típicas:

a) Producción de butiraldehídos

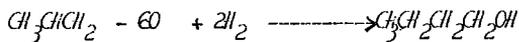


b) Producción de butanoles por hidrogenación de butiraldehídos.





La segunda ruta forma el alcohol directo y quizá un aldehído como intermediario, pero sin separación y con hidrogenación directa del aldehído, como lo muestra la siguiente ecuación:



Fabricación de gas por síntesis Oxo.

El ratio de H₂/CO en la síntesis de gas puede variar aproximadamente de 1:1 a 1:8, dependiendo principalmente del proceso de síntesis oxo usado, la alimentación de la refinera y de los productos primarios producidos.

En la descripción de este proceso se comparan tres rutas diferentes; formación de gas natural; formación de naftas ligeras y oxidación parcial de aceites combustibles pesados, particularmente desde el punto de vista económico. Se encuentra que el proceso de oxidación parcial es el más económico.

En la ruta de gas oxo en la que predomina la producción de aldehído en un ratio de H₂/CO de 1:1 a 1.24:1 se prefiere. También son importantes las concentraciones de H₂ y CO, la concentración de catalizador y las impurezas, tales como C₂H₄, C₂H₂, O₂ y S.

La síntesis de gas oxo puede ser producida por cualquiera de los dos casos; por formación de vapor de gas natural, por gases de refinera y naftas ligeras o, en la oxidación parcial de hidrocarburos de gas natural, naftas de gases de refinera, aceites combustibles pesados o asfalto de propano. La formación de vapor en la ruta consiste de:

- a.- desulfurización y formación catalítica de la alimentación con reciclado en la corriente de CO₂.
- b.- La eliminación del CO₂ del proceso de gas y la posible recuperación del CO₂ del gas de chimenea, dependiendo del ratio de CH₄ de la alimentación y del ratio H₂/CO requerido en la síntesis del gas.
- c.- La compresión de CO₂ y de la compresión de la síntesis de gas.

La ruta de la oxidación parcial usa:

- a.- Una unidad de aire de separación para sustraer el oxígeno requerido
- b.- Una unidad de oxidación parcial
- c.- Una unidad de eliminación de H_2S / COS / CO_2 , y,
- d.- Compresión gaseosa de la síntesis oxo.

La ruta del proceso típico se muestra en los diagramas de flujo. La comparación económica de las rutas disponibles para la síntesis de gas oxo está basado en los procesos siguientes.

- 1.- Proceso de formación de vapor metano convencionalmente usado para metano.
- 2.- Combinación del proceso de dos etapas basado en el proceso BASF/Lurgi para una alimentación de naftas ligeras.

En la primera etapa, la nafta es convertida por medio de vapor dentro de un gas rico en metano, el cual en la segunda etapa, pasa a un reformador convencional de vapor metano agregándosele CO_2 , produciéndose de esta forma la síntesis cruda de gas oxo. La recuperación de gas CO_2 de ambas rutas es eliminada de los gases y junto con el CO_2 recuperado es reciclado al reformador de gas oxo.

La combinación de dos etapas consiste de un generador de gas rico seguido de un reformador tubular. En el reactor de gas rico, las naftas ligeras son convertidas aproximadamente en un 60 % v/v CH_4 , 20 % v/v CO_2 y 20 % v/v H_2 con la adición de vapor a una temperatura aproximada de $400^\circ C$. La corriente gaseosa del reactor rico en gas es típicamente libre de hidrocarburos superiores y de carbono. En el subsecuente reformador tubular, el gas rico es convertido directamente a síntesis de gas oxo mediante la adición de CO_2 , dando el ratio requerido de H_2/CO . Las ventajas de esta combinación son la formación normal de los vapores catalíticos que pueden ser usados sin tener problemas con medio de rotasa obteniéndose un ratio de vapor/nafta de 2.5 Kcal/Kc en el reformador de gas además de que la cantidad de CO_2 reciclado relativamente baja. Para la eliminación del CO_2 se pueden usar varios procesos. En el diagrama de este proceso, el aireación está servido por un medio absorbedor en la corriente de síntesis.

tesis de gas y por un segundo medio absorbedor en la línea de gas de chimenea del reformador tubular, el CO_2 requerido para ajustar el ratio de H_2/CO de la síntesis de gas oxo. Los dos medios absorbedores tienen un común regenerador del cual el CO_2 , después de ser enfriado es reciclado al reformador tubular.

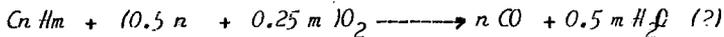
Se han seleccionado los procesos principales porque la solución de éste es la principal y es posible recuperar el CO_2 de ambas síntesis de gas bajo presión así como el gas de chimenea que opera ligeramente arriba de la presión atmosférica. Si hay CO_2 en el exterior puede ser ventajoso usar potasa caliente para el proceso de su eliminación, el cual lo elimina de la corriente hasta obtener la pureza deseada con un consumo de vapor considerablemente bajo en el regenerador que el requerido para eliminar CO_2 por otro proceso.

El proceso que en realidad nos interesa es el de la oxidación parcial de aceites combustibles pesados, proceso de gasificación Shell.

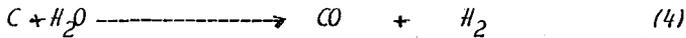
El término oxidación parcial es usado para describir el efecto neto de varias reacciones a la flama, las que ocurren cuando los hidrocarburos son quemados con 30-40 % de oxígeno requerido estequiométricamente y podemos representarlo por medio de la siguiente reacción:



La reacción (1) consistente de una reacción de combustión, una reacción de cracking (2), y , la reacción de gasificación (3 y 4); en la reacción de combustión parte de la alimentación es quemada hasta que ocurre una deficiencia de oxígeno.



solamente una pequeña cantidad de CO es convertido en CO_2 . Simultáneamente con la reacción (2) parte de la alimentación es fraccionada en pequeñas moléculas de hidrocarburos, como resultado de la formación de compuestos no saturados, metano y finalmente también hidrógeno y carbono, estos productos intermedios reaccionan de la forma siguiente:



Debido al lapso de residencia limitado, ambas reacciones no se aproximan al equilibrio dejando algunos residuos de metano y carbono en el gas crudo de síntesis, El ratio de H_2/CO en la síntesis de gas oxo puede ser ajustado por inyección de una cantidad correcta de vapor al interior del reactor, dependiendo la cantidad actual del ratio de H/C de la alimentación.

El gas deja el reactor con una cantidad considerable de calor sensible, el cual es recuperado como un desecho especial en un calentador de calor diseñado por Shell. El gas del reactor tiene una temperatura aproximada de $1400^\circ C$. El agua caliente de la caldera hace posible generar vapor a una presión independiente de la presión del gas del proceso; esto deja una presión de gasificación óptima para la producción de la síntesis de gas oxo de aproximadamente $55 \text{ Kg/cm}^2 \text{ abs. (750 psia)}$; en tanto la corriente de vapor de la caldera puede llegar a alcanzar una presión de $75 - 115 \text{ Kg/cm}^2 \text{ abs (1640 psia)}$. Es posible generar potencia mediante la expansión de vapor de alta presión sobrecalentado para el proceso.

El hollín producido inevitablemente durante el proceso debe ser eliminado del gas, la cantidad viene siendo de 1 % en w/w en la alimentación del reactor con el gas natural de la alimentación principal; y entre 1 y 3 % w/w con aceite combustible de la alimentación.

La eliminación del hollín en el proceso consiste en un lavado caliente después de que ha sido calentada la caldera, quedando el gas prácticamente libre de hollín. El hollín y las cenizas quedan suspendidas en el agua (0.6-1.5 % w/w). El tamaño de la partícula varía en una cantidad no menor de 10 micras; con una área de superficie de 1000 a $1500 \text{ m}^2/\text{g}$; lo que proporciona una suspensión muy estable de hollín / agua; siendo la filtración de las partículas posible técnicamente.

Otra solución satisfactoria para eliminar el hollín, es el proceso de pildonización del hollín que aplica Shell en las unidades de gasificación, mediante el cual el

hollín es completamente eliminado del agua por adición de hidrocarburos como naftas ligeras. Actualmente existen dos posibilidades adicionales para el tratamiento de las píldoras de hollín:

- 1.- Quemando las píldoras de hollín en un horno especial que puede ser ajustado a cualquier caldera de vapor.
- 2.- Mezclando dichas píldoras con aceite combustible y ser usado en la generación de vapor.
- 3.- Cuando la cantidad de aceite combustible no es suficiente para la generación de vapor se dispone de éstas píldoras que son divididas y mezcladas con la alimentación para ser alimentadas al reactor; el resto se usa en la generación de vapor.

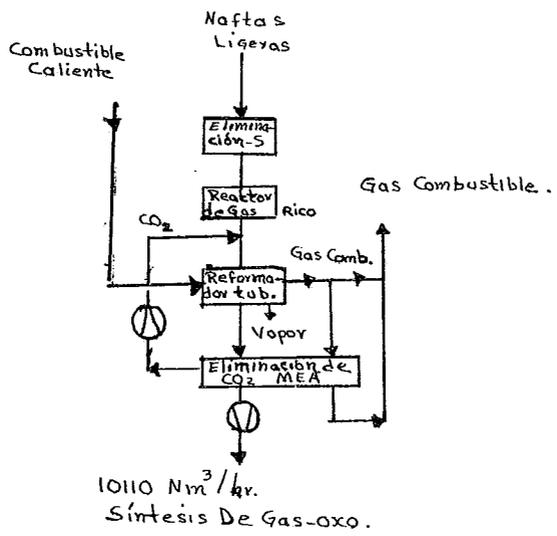
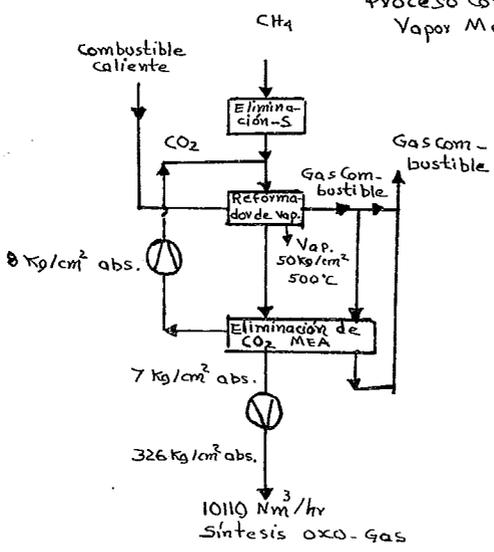
En los experimentos de planta piloto se usaron residuos craqueados como alimentación obteniéndose los siguientes resultados.

- a.- La producción de hollín no fué mayor que la que se obtuvo en el residuo de fragmentación normal.
- b.- El consumo de oxígeno no se incrementó.
- c.- El contenido de CH_4 de gas crudo fué el mismo que en el de la alimentación normal.
- d.- La vida del revestimiento de ladrillo del reactor no fué afectada por el alto contenido de cenizas resultantes de la recirculación del carbono.
- e.- El cambio en la composición de las cenizas reales al de las cenizas recicladas es tal que la posibilidad de formación de puntos eutécticos se desecha.
- f.- La cámara de combustión y la caldera operan normalmente.
- g.- El carbono es reciclado para su extinción sin que se afecte la eficiencia del vapor.

Eliminación de H_2S y CO_2 .

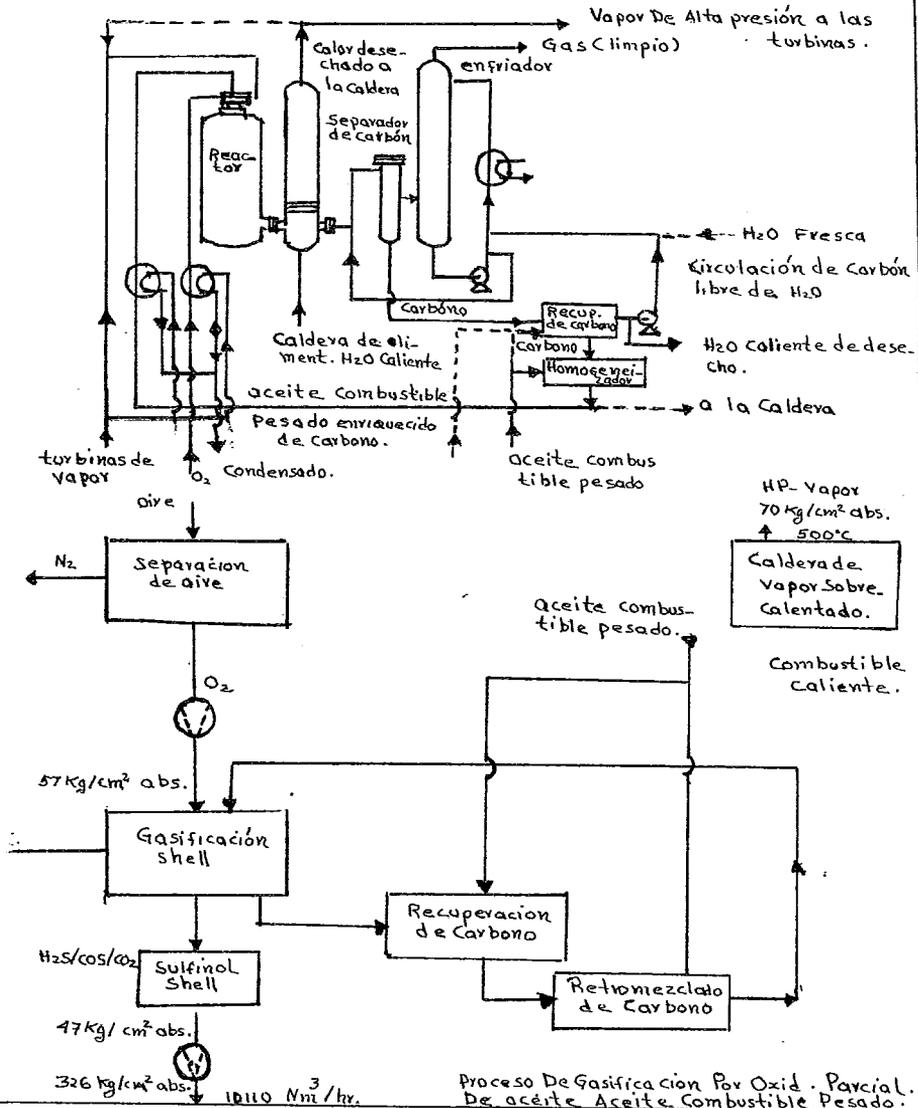
Se puede usar el proceso Shell Sulfinol y tiene grandes ventajas sobre los usados normalmente debido al uso de solventes orgánicos sulfonados (dióxido de tetrahidrotiopyr-; no) mezclado con una aliconaína. La absorción simultánea física y mecánica bajo las condiciones de gas alimentado es proporcionada por el solvente sulfinol y completada por

Proceso Convencional Reformación Vapor Metano



Proceso De Reformación De Naftas Ligeras.

Diagrama De Flujo De Gasificación Shell.

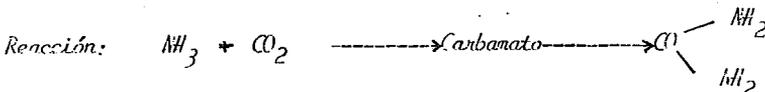


Descripción del proceso de fabricación de urea.

Esto es un proceso que produce urea directamente del gas natural y que elimina parte del consumo de la energía empleada en las etapas convencionales al mismo tiempo que reemplaza unidades completas del proceso con equipos menos costosos.

Mediante la integración del proceso de NH_3 y urea en un solo tren; Snamprogetti (Milán) y el grupo de ingeniería química subsidiaria de Italian State Oil, ENI han asegurado con esta nueva ruta una reducción del 16.8 % en costo de producción y 15 % en capital de inversión de la planta. En la unidad integrada, todo el amoníaco producido en la síntesis es convertido a urea dando como resultado un ahorro neto de \$8.93 por ton. m. de producto y una reducción en \$16 millones en el costo total de inversión que cuando se produce urea alimentando otro tipo de materia prima.

Mientras la producción convencional de urea requiere de dos plantas (una para producir NH_3 líquido produciendo CO_2 como subproducto y una para producir urea), el proceso Snamprogetti elimina etapas caras y consumos de energía utilizando equipo especial que reemplaza unidades completas de proceso; por ejemplo, el proceso emplea un absorbedor de película en lugar de una unidad de eliminación de CO_2 . La planta piloto de Snamprogetti produce 80 ton.m.



En el esquema de integración ideal, el NH_3 reacciona directamente con el CO_2 para formar carbamato y después urea por lo que se pueden omitir cuatro etapas comunes en un tren de operación convencional de NH_3 .

- 1.- Escarboxatación del gas convertido
- 2.- Compresión de CO_2
- 3.- Refrigeración para separar el NH_3 líquido de los gases que no reaccionaron.
- 4.- Equipo auxiliar que facilita el almacenamiento de NH_3 líquido.

Las etapas iniciales de los cuatro procesos: desulfurización de la materia prima alimentada, reformación primaria, reformación secundaria y la baja y elevada temperatura

tura de conversión de CO, en las rutas integradas son comunes para aquellas plantas de producción convencional de NH_3 .

El cambio mínimo viene con la eliminación que facilita el retiro del CO_2 , no es necesario un gas con un alto contenido de calor y se permite usar un ratio más pequeño de vapor/carbón en el horno de reformación de 3:3.3 a 3.5:4.

El gas convertido se logra comprimir aproximadamente a 200 Kg/cm^2 (2845 lb/in^2) y se transporta al fondo de la torre de desorción de la urea. Aquí el contenido de NH_3 y el CO_2 de la solución de urea son eliminados; el gas desorbido recede al CO_2 absorbido.

La corriente del fondo va a la parte superior a través de unos tubos, el gas reacciona a contracorriente con una solución pobre de $\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3$ / Carbonato para formar el carbamato. La solución de carbamato concentrada sale del fondo del absorbedor de CO_2 y es inyectada por medio de una boquilla Venturi al interior del reactor de urea. Entonces el gas descarbamatado rico en NH_3 se condensa y recicla al absorbedor de CO_2 .

El contenido de NH_3 se reduce aproximadamente en un 3 % en volumen. El gas descarbamatado va al metanador en donde el CO y trazas de CO_2 se reducen aproximadamente en 10 ppm y continúan a la ruta de síntesis del NH_3 . En el circuito de síntesis el NH_3 es absorbido volumétricamente a 0.5 % por medio de una corriente de H_2 a contracorriente en el absorbedor de película. Se produce una solución acuosa de NH_3 de 80 % en peso que va al reactor de urea en el circuito de la síntesis de la urea (la solución de NH_3 se comporta como un fluido a través del Venturi de la misma forma que se alimenta el carbamato al reactor de urea).

El gas abandona el absorbedor de NH_3 junto con el gas de síntesis producido (del circulador de gas de síntesis continúa el metanador) y van a la unidad de deshidratación en donde son extinguidos y lavados con NH_3 líquido. En seguida el gas es transportado al circulador de gas de síntesis, el cual se comunica con el convertidor de NH_3 a un extinguidor intermedio de tipo radial; se recupera aproximadamente el 70%

del calor de reacción. El absorbedor de NH_3 en las corrientes inferiores del convertidor de NH_3 siguiendo un tren de combinaciones de calor convencionales. El gas de síntesis conteniendo aproximadamente el 30 % de NH_3 entra del convertidor al fondo del absorbedor en donde el gas de salida se recicla al deshidratador, en tanto que una solución rica de NH_3 entra al reactor de urea.

Síntesis de Urea.

Las soluciones acuosas de carbamato y NH_3 son inyectadas al fondo del reactor de urea vía una boquilla Venturi; los ratios molares de $\text{NH}_3 / \text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2$ en el interior del reactor son 5 y 11 respectivamente mientras que la conversión de CO_2 en la unidad es aproximadamente del 70 %.

Cuando la solución del producto urea abandona el reactor entra al desintegrador de carbamato de alta presión donde el calor del vapor condensa la solución a 210°C . De esta forma parte del carbamato y la mayor parte del NH_3 contenidos son absorbidos del reactor de urea y reciclados.

Del fondo del desintegrador del carbamato, la solución de urea entra a la torre de desorción en donde el agente desorbente es convertido a gas. Esto purifica la solución de urea del NH_3 y CO_2 residual produciéndose una corriente de urea concentrada aproximadamente del 65 % en peso. Esta corriente va directamente a una presión baja (aproximadamente 4.5 Kg/cm^2 ó 64 lb/in^2) a una etapa de recuperación en donde las trazas finales de carbamato residual presente en la solución son descompuestas junto con los gases resultantes, condensados y reciclados de la misma manera que en los sistemas convencionales. Una vez fuera de la sección de baja presión, la solución de urea entra a dos etapas de concentración al vacío de 0.3 Kg/cm^2 (4.3 lb/in^2) y 0.03 Kg/cm^2 (0.43 lb/in^2) respectivamente, en este punto la urea está purificada.

Snamprogetti ha eliminado los problemas de contaminación de desechos de agua caliente que frecuentemente resulta de las plantas de NH_3 / urea debido a la circulación de vapor, procesos de condensación, tales como operaciones de concentración al vacío y la reformación primaria.

Equipo necesario.

En el proceso integrado la alta presión de alimentación de las bombas son omitidas en esta ruta, debido a que la solución acuosa de NH_3 en el circuito de síntesis de NH_3 dispone de una presión lo suficientemente alta para entrar directamente al reactor de urea. El compresor del gas de síntesis para plantas pequeñas (tienen una capacidad de 350 ton.m./ día de urea) es de tipo recíproco; siendo una máquina de servicios múltiples la mejor elección. Una sola estructura monofunciona para este fin:

- 1.- Una compresión de gas natural con un trabajo de presión neto de 40 Kg/cm^2 (570 lb/in^2).
- 2.- Proceso de compresión del aire atmosférico a una presión de 36 Kg/cm^2 (512 lb/in^2).
- 3.- Compresión del gas de síntesis de 30 Kg/cm^2 a 260 Kg/cm^2 (3700 lb/in^2), "
- 4.- Circulación del gas de síntesis de 255 Kg/cm^2 (3630 lb/in^2) a 270 Kg/cm^2 (3843 lb/in^2).

Las plantas integradas tienen una capacidad de 350 ton.m./día de urea y pueden usar compresor de tipo centrífugo que comprime el gas y le permita solamente circular en tanto que el aire y el metano trabajan en forma separada en las máquinas.

La planta integrada con un generador eléctrico de potencia, posee suficiente capacidad para ser completamente independiente.

En los casos en donde la alimentación de hidrocarburos a la reacción de reformación tiene un ratio molar de carbono/hidrógeno más alto que en la de gas natural, naftas vírgenes por ejemplo, el exceso de CO_2 presente en el gas convertido tiene que ser eliminado para obtener la proporción correcta de C/H en el balance de NH_3/CO_2 en la producción de urea. Basados en este concepto, es posible diseñar plantas integradas usando otras alimentaciones diferentes a las de esta ruta que combinen la producción de NH_3 con urea; sin embargo la visión del proceso integrado decrece debido a que los requerimientos de amoníaco puro se incrementan y la ruta tiende a aproximarse convencionalmente. El límite de economía para la ruta integrada es producir no más del 50 %

de NH_3 puro con un residuo de del mismo transformado en urea.

En casos en donde algunos productos finales de NH_3 son necesarios, el proceso integrado debe ser modificado, se debe instalar una unidad de descarbonatación convencional después de la reacción de conversión de CO para eliminar el exceso de CO_2 que no es necesario para la fabricación de la urea. Siguiendo esta eliminación, se comprime la corriente de gas y se continúa la etapa del proceso integrado ya descrito hasta alcanzar el absorbedor de NH_3 . La solución de NH_3 obtenida en el absorbedor se divide en dos corrientes:

- 1.- Una al reactor de urea en donde una parte del carbamato se forma para producir la cantidad deseada de urea.
- 2.- Otra a la torre de destilación en donde se obtiene NH_3 puro.

Economía.

La tabla muestra el consumo y costo de materias primas así como las utilidades para dos casos diferentes:

- a) a 1000 ton/día de NH_3 / urea del proceso integrado, y
- b) NH_3 600 ton/día y urea (1000 ton/día) en un proceso convencional en donde el total de NH_3 es convertido a urea.

en ambos casos se refiere a una planta que tiene un generador de vapor auxiliar que facilita el proceso y un generador de turbina que hace a la planta eficiente sobre todo en lo que se refiere a energía eléctrica. También se muestra el costo de inversión para ambas cosas.

Base: Combustible del proceso y gas natural: \$0.008 / 1000 kcal (\$2/1000 ft^3)

agua de enfriamiento: 50.016 / m^3 (50.06 / 1000 kcal.)

agua de calefacción: 3.0.36 / m^3 (\$ 1.48 / 1000 kcal.)

Costo de inversión, Consumo y producción

| Consumo | Caso A | Caso B |
|---|--------------------|--------------------|
| Proceso Gas-natural (Kcal) | 3.44×10^6 | 3.40×10^6 |
| Combustible gas natural (Kcal) | 1.56×10^6 | 2.55×10^6 |
| Total de gas natural (Kcal) | 5.00×10^6 | 5.95×10^6 |
| Catalizador (cinco años de vida, \$U.S.) | 0.45 | 0.45 |
| Reactivos (\$U.S.) | --- | --- |
| Potencia eléctrica (\$U.S.) | --- | --- |
| Vapor (\$U.S.) | --- | --- |
| Agua desmineralizada (m^3) | 0.44 | 1.40 |
| Agua de enfriamiento ($AT=40^\circ C$, m^3) | 210 | 265 |
| Costo de producción (\$U.S.) | | |
| Gas natural | 40.00 | 47.60 |
| Catalizador | 0.45 | 0.45 |
| Reactivos | --- | 0.07 |
| H ₂ O desmineralizada | 0.17 | 0.55 |
| H ₂ O de enfriamiento | 3.36 | 4.24 |
| Costo de la materia prima tot. y costo de utilidades. | 43.98 | 52.91 |
| Costo de capital (\$U.S.) | 90×10^6 | 106×10^6 |

Base: Una ton.m. de urea

Fuente: Snamprogetti SpA.

Descripción del proceso de fabricación de n-butadieno por medio de una oxidohidrogenación de butenos.

Generalidades: Las propiedades físicas y químicas de los polímeros son el resultado de su fina estructura, entre las que se cuentan, el radio de las configuraciones Cis, trans y vinil de las unidades de butadieno, su total insaturación, la combinación de radio de monómeros en copolímeros y su tendencia a cristalizarse. El grueso de sus propiedades incluyen la viscosidad de la masa del polímero, su peso molecular promedio, su distribución de peso molecular, todas estas propiedades se reflejan de modo muy importante en el vulcanizado de productos, los dienos pueden ser rápidamente producidos y se han fabricado en gran escala a partir de diversas materias primas, la producción económica más importante ha sido la hidrogenación de n-butenos con un gran volumen de subproductos.

Los procesos empleados para la producción de butadieno están determinados por la disponibilidad de n-butenos, los cuales a su vez están determinados por la alimentación empleada en los cracking catalíticos y la necesidad de n-butenos para la gasolina, cuando no se dispone de suficiente n-butenos para un proceso de cuatro etapas se usa:

- Hidrogenación catalítica de n-butano o cracking de productos de n-butenos así como fracciones del más alto y más bajo punto de ebullición
- Separación de n-butenos de fracciones ligeras y pesadas
- Deshidrogenación de n-butenos a butadieno y productos del más alto y más bajo punto de ebullición.

Los principales ingredientes en la producción son: los monómeros, los emulsificadores, los modificadores u los iniciadores del sistema. Los monómeros dieno pueden ser homopolimerizados a elastómeros por medio de los procesos de homopolimerización en masa, solución, suspensión o emulsión; comercialmente los elastómeros se separan por el proceso de emulsión. Las polimerizaciones en sistemas de emulsión ocurren por medio de radicales libres. El radical iniciación es generado por una reacción de oxidación y reducción; los

reactivos iniciadores deben tener propiedades de solubilidad en las diferentes fases, la velocidad de difusión y el potencial de óxido-reducción, los radicales libres iniciadores deben tener además la propiedad de la inactividad. Los modificadores deben satisfacer los siguientes requerimientos: solubilidad, velocidad de difusión y reactividad. Un modificador ideal sería uno con la solubilidad del agua y de un octil-mercaptano y con una transferencia constante de la unidad; con un modificador de este tipo, la velocidad de su desaparición sería exactamente igual y paralela a la velocidad de polimerización. La relación entre el número de partículas en un sistema de emulsión y la velocidad de polimerización fue explicada por la teoría de Smith y Ewart.

Procesos.

Las rutas comerciales originales para butadieno basadas en el alcohol o en acetilo no actualmente no son ya muy usadas. Todos los procesos modernos usan productos derivados del petróleo y están directamente relacionados a las operaciones petroquímicas del petróleo.

El butadieno, no puede ser un producto principal de la fabricación de etileno por medio de un cracking de vapor, en donde las fracciones ligeras de nafta se usan ampliamente como alimentación principal, éste generalmente el caso de la fabricación de etileno en Europa y Japón. La extracción de butadieno de los productos de cracking de vapor se facilita siempre que la escala de operación sea lo suficientemente grande. Ofrece un bajo costo de material. Los procesos comerciales basados en la hidrogenación a altas temperaturas de butanos o butenos han adquirido gran importancia en los E.U. Algunos de los crecimientos del futuro facilita a los E.U. realizar procesos por medio de extracción con las corrientes de las mezclas de propano craqueadas en la alimentación principal, como recurso para modificar las unidades de hidrogenación se opta por el proceso de oxidación-hidrogenación que constituye un gran impacto industrial.

Informaciones recientes indican que la adaptación y producción de plantas establecidas que usan esta nueva tecnología oxidativa es limitada.

Mediante este proceso se producen aproximadamente 2 ton/día de mezclas de hidrocarburos de una fracción de C_4 con un contenido de butadieno de 50-60 % producido.

Reacciones: En los procesos comerciales que usan butanos o butenos en la alimentación su rendimiento no pasa está restringido por el equilibrio termodinámico de las reacciones de deshidrogenación catalítica (reacciones 1 y 2). El tiempo de contacto es breve, y la presión parcial de los reactivos reducida, que son factores importantes para reducir un miembro de la reacción. Estas condiciones se logran a menudo mediante el uso de grandes volúmenes de vapor diluyente, no obstante, la naturaleza endotérmica de la reacción, crea problemas técnicos bastante considerables.

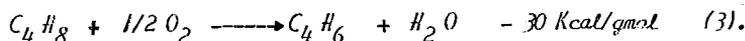
recientemente se ha dedicado mucha atención a los métodos de deshidrogenación química. La deshidrogenación de n-butenos es una técnica tal, que la reacción se completa rápidamente en fase vapor sobre un lecho catalítico; la reacción involucrada es irreversible (3) y produce un alto rendimiento, el control de la temperatura es muy importante.

Las ecuaciones fundamentales son las siguientes:

Deshidrogenación.



Oxido-deshidrogenación.



La composición típica alimentada al reactor sería:

| | |
|---------------------|---|
| Hidrocarburos C_4 | 13 % en mol (aproximadamente 80 % de n-butenos) |
| aire | 66 % en mol |
| Vapor | 27 % en mol |

Los catalizadores usados en los procesos químicos de butadieno están basados en el tartrato de los óxidos de antimonio, son importantes para asegurar la selectividad de la reacción y para mantenerla bajo condiciones de rendimiento de interés comercial. El número de patentes que ha arrojado desde 1942, relacionado con los catalizadores de

la deshidrogenación oxidativa selectiva, indican el interés mundial de esta ruta. El mecanismo de reacción presenta una analogía cerrada con la oxidación del propileno, la reacción tiene lugar exactamente bajo las mismas condiciones, incluyendo en mismo tipo de mezcla de óxido catalítico, en ambos casos, un radical alílico funciona como intermediario.

Alimentación: Por encima de nuestros catalizadores, el buteno-1 muestra una velocidad de reacción más rápida; en las etapas preliminares de las reacciones para butadieno, se presume que el buteno-1 forma un intermediario alílico sobre la superficie del catalizador a una velocidad menor que en el isómero 1. Para el desarrollo de este proceso a gran escala se usó un crudo de la fracción de C_4 .

Si bien, el cracking del etileno asegura la eficiencia de la extracción, afecta la composición precisa de las corrientes. En la tabla 1 se muestra un análisis típico de la alimentación usada.

Tabla 1

Análisis típico de alimentación de butenos % W/W

| | |
|-------------------|------|
| Propano/propileno | 0.8 |
| Isobutano | 2.4 |
| n-Butano | 11.8 |
| Buteno-1 | 43.5 |
| Buteno-2 | 36.0 |
| Isobuteno | 1.1 |
| 1,3-Butadieno | 3.3 |
| Pentanos y sup. | 1.1 |

Se puede apreciar que existen cantidades considerables de butanos en la alimentación y que para este proceso fueron considerablemente inertes. La alteración de las condiciones de operación se pueden dar con el tipo de reactor empleado (una etapa) para suministrar una corriente con un alto contenido de butenos para llevar al máximo la pro-

Descripción de butadieno.

Descripción del proceso: Operación del reactor multitubular.

El diagrama de flujo, se muestra el sistema del proceso usado, la composición de la mezcla alimentada se mantiene efectivamente en sus valores mediante un control automático del flujo, cuidando de que la reacción tenga lugar en una etapa y sellando muy bien para evitar que la composición gaseosa llegue a la región de flama. Después de que la mezcla del producto abandona el intercambiador de calor, se conduce a un reactor multitubular que contiene un lecho fijo de catalizador en forma de pilólas; el calor de reacción es eliminado por la circulación de sal fundida, éste calor se usa para generar vapor H₂O. La producción de butadieno fué de 50-60 %. La diferencia máxima de temperatura se mantuvo entre los 50°C con los baños de sal.

Regeneración del catalizador.

Durante la reacción de lecho fijo, el carbono se depositó muy levemente en algunas secciones de los poros del catalizador, peligrando en parte su selectividad. Después de un periodo considerable en la corriente (varios días), fué necesario regenerar la actividad del catalizador mediante la eliminación de depósitos de carbono, fué fácil hacerlo en su sitio, quemando el carbón de manera controlada con aire, logrando devolverle completamente su actividad. El periodo de vida del catalizador regenerado es de varios cientos de horas. Los productos gaseosos del reactor fueron enfriados a una temperatura arriba del punto de rocío. Antes de la compresión los solubles en agua caliente fueron eliminados y arrastrados en el sistema extinguidor.

La corriente gaseosa con concentraciones de carbonilos antes de la compresión fueron reducidos a proporciones despreciables (menor de 20 ppm), con objeto de minimizar al máximo posible los posibles problemas de polimerización.

Sistemas de recuperación y purificación.

Entre los productos se identificó butano (aproximadamente 1.4 %) junto con un número de compuestos aromáticos y aralifáticos. Los carbonilos identificados incluían a -

croleína, metacroleína y formaldehído. El isobúteno fué fácilmente oxidado sobre el catalizador, todas las impurezas fueron eliminadas en la etapa simple de lavado y en las etapas de recuperación. Un lavado por medio de hidrocarburos aromáticos a baja presión recuperó el 49.5 % de los hidrocarburos de la fracción de C_{11} de los inertes. Los inertes incluyen una alta proporción de impurezas de acetileno y fracciones de C_2 . Se usó vapor vivo para liberar todos los vapores de las fracciones de C_{11} , así como una corriente de vapor para la columna de fondo.

Cuando se compara este proceso con otros establecidos, las principales diferencias son el manejo de las corrientes del producto, antes de la eliminación del sustrato en destilación directa, la producción de la concentración de butadieno excede el 50 %, lo que reduce el costo de operación así como el capital de inversión en la etapa final.

Se usó un sistema de extracción con solvente para producir cantidades de butadieno puro adecuado para ambas soluciones de emulsión y polimerización.

Para este proceso se puede usar un reactor adiabático de etapas múltiples, que consiste de un gran número de lechos de catalizadores sólidos arreglados en serie a través del cual se hace pasar la mezcla de reacción gaseosa precalentada a la temperatura de reacción, se escoge la profundidad de cada lecho para un cierto nivel en la temperatura del gas alcanzada en cada etapa. Se usó enfriamiento indirecto entre las etapas para eliminar calor de reacción mediante la generación de vapor, y, para asegurar que el gas que entra al lecho siguiente posea la temperatura adecuada. Se detectó una corriente parásita (pruebas hechas) homogénea que se controló mediante la adición de inertes en todas las interetapas de los espacios vacíos, también se consideraron los problemas de reactivación del catalizador en lechos separados.

Técnicas de lecho fluido.

La industria ha investigado la posibilidad de desarrollar un proceso de lecho fluido para la deshidrogenación de las fracciones de C_{11} .

Comparación de los procesos: El costo de la materia prima es un gran factor en cualquier proceso, actualmente se favorece el costo del proceso de butadieno basado en el butano,

La oxido-deshidrogenación de 1-butanos directamente a butadieno ha tenido amplia demanda en la literatura de las patentes, la presencia de compuestos halogenados parecen ser necesarios junto con altas temperaturas de reacción. Esta técnica trae problemas asociados con la corrosión y la necesidad de unidades adicionales que permitan recuperar el halógeno y reciclarlo.

Nuestro proceso de oxidodeshidrogenación para convertir butenos a butadieno se compara más favorablemente con cualquier otro proceso basado en hidratos, el costo total de inversión es bajo, particularmente porque se manejan concentraciones muy altas de butadieno en las corrientes, y los costos de la materia prima comparados con las de otro proceso son menores. Sin embargo, el costo absoluto variaría con la posible integración de operaciones petroquímicas adyacentes.

Conclusión.

El proceso de oxidodeshidrogenación para butadieno ha estado trabajando exitosamente en la planta piloto de Houdry y existe la oportunidad de mejorar un catalizador para el proceso.

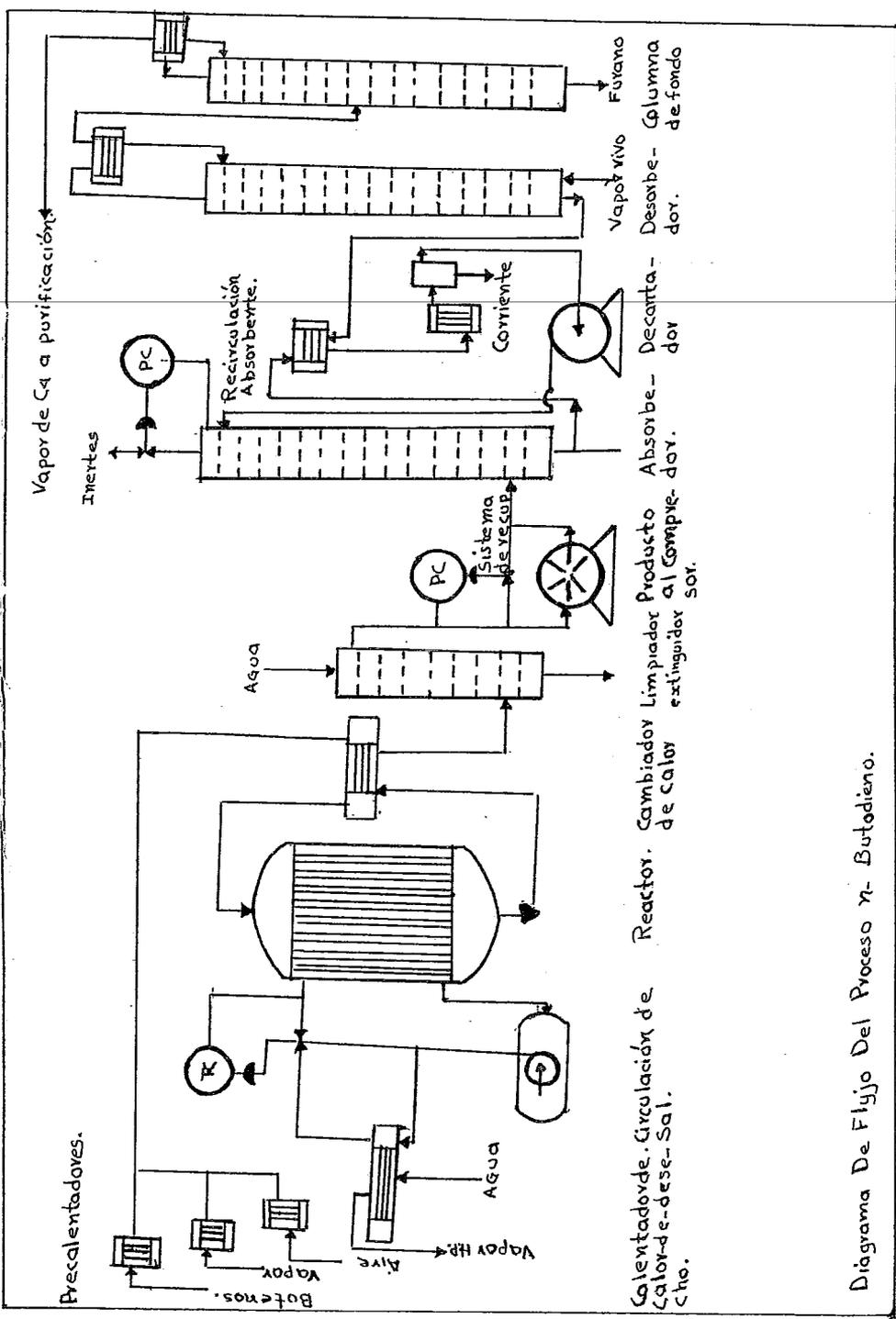


Diagrama De Flujo Del Proceso n- Butadieno.

Descripción del proceso de fabricación del ácido tereftálico.

La descripción de este proceso emplea una nueva ruta para la fibra de ácido tereftálico (TPA), la ruta de dinitrilo. Se caracteriza por su bajo costo de inversión y de operación y por la ausencia de subproductos. Junto con esta nueva ruta se desarrolló paralelamente un proceso para eliminar en forma eficiente las corrientes de desecho de la planta. Las ventajas de este proceso se incrementa con la construcción de plantas grandes donde es posible la construcción de un sólo tren de producción. Este proceso es muy adecuado para los incrementos en las demandas actuales.

El ácido tereftálico (TPA) y el dimetil-tereftalato (DMT) son la materia prima para los poliésteres. El poliéster es una fibra sintética que ha crecido a gran velocidad, se espera que rebase el límite de las poliamidas (nylons) en 1973, haciendo más grande el volumen de las fibras sintéticas. Aproximadamente la cuarta parte de los poliésteres se fabrican con ácido tereftálico, hecho del cual se basan para medir el crecimiento de la producción de TPA de 1970-1979 del 23 % comparado con 12 % de la demanda total de poliéster en el mismo período.

Los problemas de pureza y calidad son superados con el TPA, obteniéndose poliésteres de mejor calidad que los fabricados con DMT debido a que el poliéster fabricado de TPA resulta más barato, siendo esta economía una de las ventajas del proceso. Esta ventaja inherente de TPA sobre DMT es de 17 % menos del requerido para producir 1 libra de poliéster aún cuando el TPA y DMT tengan el mismo precio por libra.

El éxito de cualquier proceso de TPA depende de la pureza del producto (anarte de las ventajas de costo, las cuales obviamente son necesarias). El producto requiere de una pureza ultra-elevada de tal manera que los poliésteres igualen o rebasen a los poliésteres producidos de DMT.

Generalmente para que un nuevo proceso de TPA tenga éxito, debe reunir las siguientes características:

--El más costo de producción y el más bajo capital de inversión que un proceso comercial presente.

--ausencia de sub-productos, y ...

--Sin problemas de contaminación ambiental.

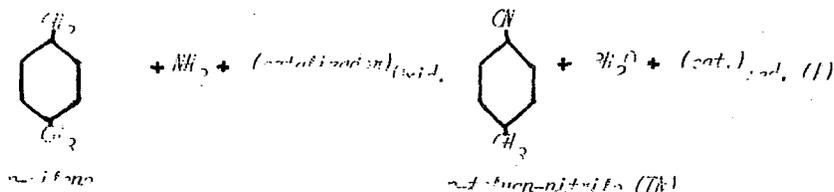
Las variadas versiones comerciales de producción de TPA por oxidación directa han requerido solución para éstos problemas, entre los más importantes tenemos los siguientes:

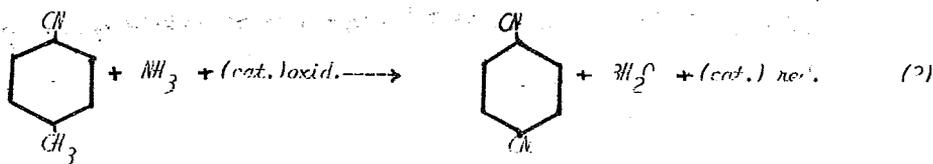
- 1.- Contaminación de color.
- 2.- Impurezas que adversamente afectan las propiedades de la fibra, tales como aldehídos y metales pesados.
- 3.- Dificultad con el tamaño de partículas de TPA producidas y,
- 4.- Una contaminación ambiental de los procesos altamente corrosivos.

El costo de la solución de estos problemas ha sido muy elevado. Un estudio demostró que una nueva ruta para TPA basada en primer lugar en la producción de tereftaloniitrilo (TPN) seguida de una hidrólisis de TPA. La información indica que el TPN puede ser producido por la *ortho*-oxidación del *para*-xileno con el inconveniente de bajos rendimientos y un bajo espaciotiempo de los productos. Para este propósito se puso en marcha un programa experimental que incrementa la producción de TPN del *p*-xileno, mediante el uso de un catalizador rico en oxígeno a pesar de que el peso molecular del oxígeno es comparado a uno de los reactivos; con este catalizador se obtuvo un rendimiento notable.

Se hizo un estudio sobre la hidrólisis de TPN para producir TPA, encontrándose que es necesario hidrolizar con ácido o un agente alcalino para evitar la formación de sub-productos y reducir el costo de la materia prima.

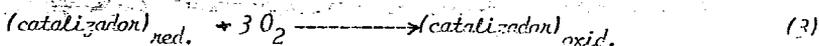
Química del proceso; Este proceso se basa en la siguiente reacción:



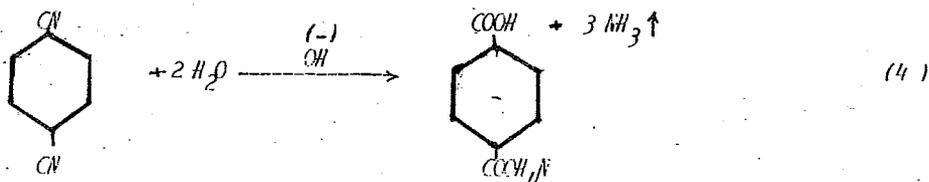


Tereftalonitrilo (TPN)

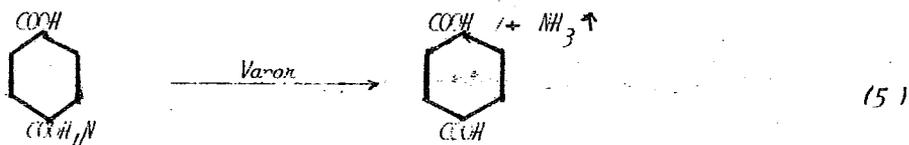
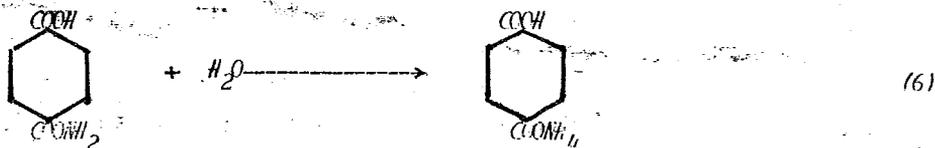
Amonólisis (1) y (2)



Regeneración del catalizador.



Tereftalato monomérico (MTA)

ácido tereftálico (TPA)
descomposición térmica.

ácido tereftálico (TA)

Hidrólisis secundaria y terciaria.

En la etapa de amonólisis, el *m*-xileno y el paratoluen-nitrilo reciclado reaccionan con NH_3 sin ningún disolvente sobre el catalizador óxido metálico que cataliza la reacción suministrando al mismo tiempo el oxígeno para la misma. El óxido metálico es reducido y regresado a un estado bajo de oxidación, volviéndose a oxidar en una etapa separada. De este método de oxidación resulta un producto TPN muy puro que permite un

rendimiento en la operación de espacio-tiempo elevado, que sólo es posible con una am-oxidación convencional en la cual se halla presente el Pb^{2+} del oxígeno en el reactor.

En la am-oxidación, la concentración del hidrocarburo alimentado se mantiene normalmente abajo de los límites del rango de concentración explosiva, lo que cuenta para el bajo rendimiento, el espacio-tiempo y para costos del gas de circulación del producto. Los productos de am-oxidación también contienen componentes aldehídicos, es decir, p-tolualdehído y ácido p-tolualdehídico. El TPA limita la formación de éstos en 50 ppm.

Este es un problema importante en los procesos de oxidación directa en fase líquida y una parte considerable del costo está asociado con los requerimientos del proceso para eliminar estos compuestos. En nuestro proceso no hay producción de aldehídos, la selectividad en la etapa de amoblisis es mayor del 90 % en mol de TPN y TN. Las pérdidas en rendimiento son la formación de CO_2 y pequeñas cantidades de benzonitrilo y HCN. El enfriamiento y lavado de los sólidos de TPN con metileno y agua produce TPN con menos del 2 % en peso de TN sin benzonitrilo, el TN residual y cualquier ácido p-toluenico resultantes son eliminados en el proceso.

La conversión del TPN a fibra TPA tiene lugar en tres etapas. La primera etapa se presenta con la reacción (4), el TPN es hidrolizado y simultáneamente desoxidado mediante vapor a tereftalato monomérico (MAT). La velocidad de la reacción es independiente del pH y se incrementa con éste.

La cinética y termodinámica controlan la etapa en la conversión de la amida a la sal de amonio (ATA) tereftalato. Las aguas madres contienen en su mayor parte ATA y algunas trazas de tereftalato di-amónico que son recicladas al hidrolizador. Las condiciones de operación para esta etapa, minimiza la cantidad de función amida retenida en la MAT separada. Es importante que el contenido de amida cuatervalente que está presente sea mínima porque representan un potencial de impurezas. Ya que las impurezas nitrogenadas son precursoras de la formación de color al igual que los aldehídos por lo que deben ser reducidos a menos de 10 ppm en el producto terminado.

La segunda etapa del proceso de conversión es la descomposición térmica del MAT (ec. 5). El método de convertir MAT en TPA se seleccionó después de una cuidadosa

ción cuidadosa del aspecto técnico y económico de ambas etapas de desorción del NH_3 húmedo, del MAT en solución y de la descomposición y secado.

La hidrólisis del ácido tereftalámico (TA) a MAT se efectúa catalíticamente de acuerdo a la reacción (6); esto representa la etapa final de recuperación y purificación pudiendo consistir de una o dos etapas de hidrólisis, dependiendo de los requerimientos de pureza. Para un alto nivel de pureza, debe reducirse en contenido de N_2 a menos de 10 ppm después de la hidrólisis terciaria y secundaria. Aquí no es necesario un gran catalizador y la concentración de TA es baja, se requieren temperaturas altas para alcanzar velocidades prácticas de hidrólisis; la concentración TPA es alta a temperaturas elevadas y es mantenida cerca de la saturación.

El TPA puro se obtiene normalmente por enfriamiento de la solución del hidrolizador para obtener cristales del tamaño deseado.

Descripción del proceso.

Convencionalmente, el proceso puede ser dividido en dos secciones, (ver diagrama) en la primera sección se forma el tereftalonitrilo y se purifica, después tiene lugar la hidrólisis ácida en la segunda sección. El equipo usado en ambas secciones puede emplearse en plantas de gran capacidad. Este proceso tiene ventajas significativas sobre otros procesos que requieren varios trenes para la capacidad de sus plantas. El punto medular de la sección de tereftalonitrilo del proceso es el sistema de reacción catalítica. El p-xileno y NH_3 alimentados reaccionan con el catalizador rico en oxígeno en un reactor de lecho fijo. Los productos abandonan el reactor vía un filtro, el cual elimina todas las partículas catalíticas para evitar contaminación de metales pesados.

El catalizador agotado fluye del reactor al desorbedor en donde el vapor desorbe los reactivos y productos adsorbidos hasta que la regeneración pueda proceder eficientemente. La regeneración se hace por medio de aire a un lecho fluido de manera similar a la de una unidad de cracking catalítico.

El aire con algo de oxígeno eliminado con el catalizador salen a la atmósfera a través de un sistema de ciclones los cuales regresan a la entrada del lecho fluido. Del filtro del reactor, los reactivos no convertidos regresan al sistema de reacción.

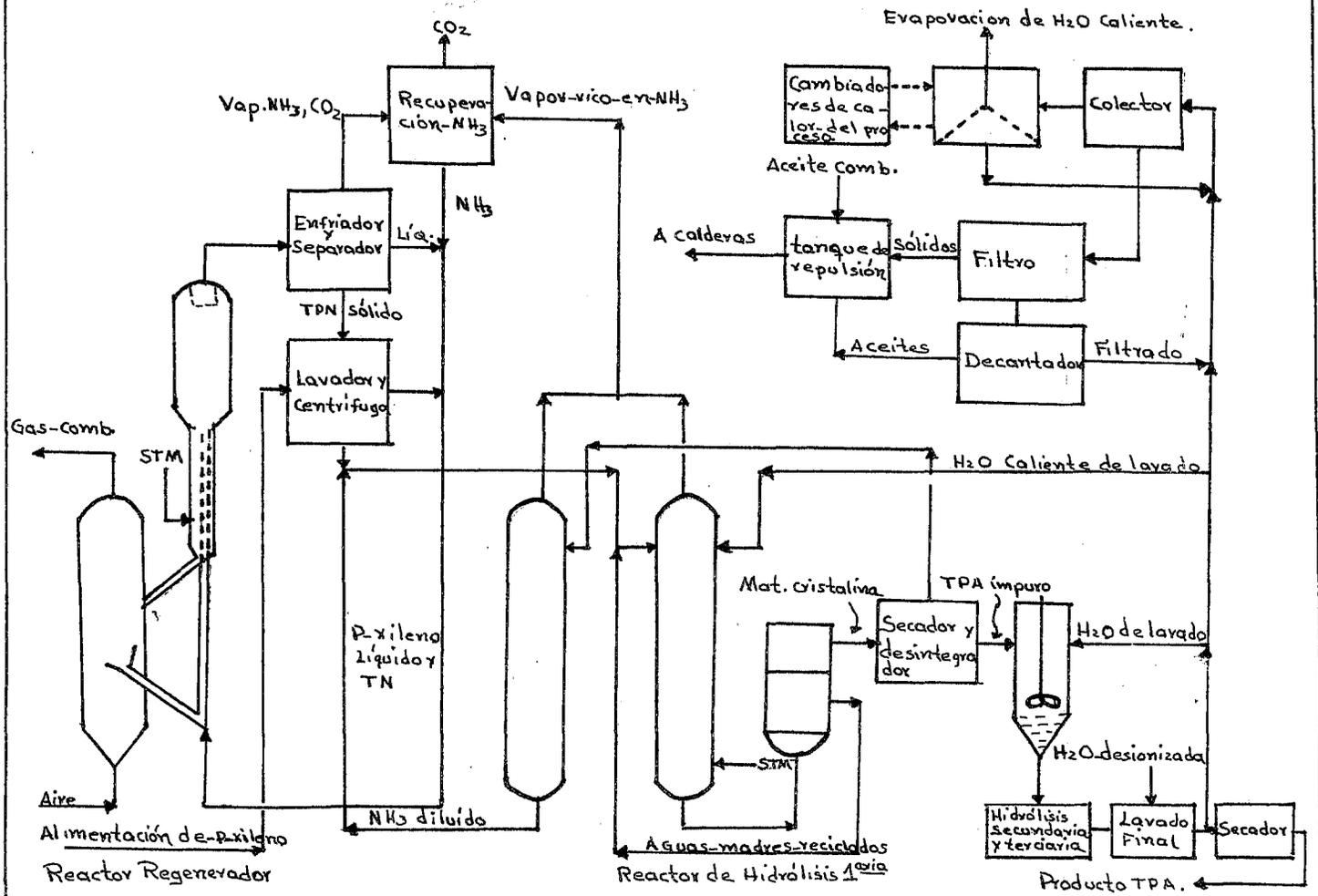


Diagrama De Flujo Del Proceso Acido Tereftálico.

Descripción del proceso de fabricación de anhídrido ftálico.

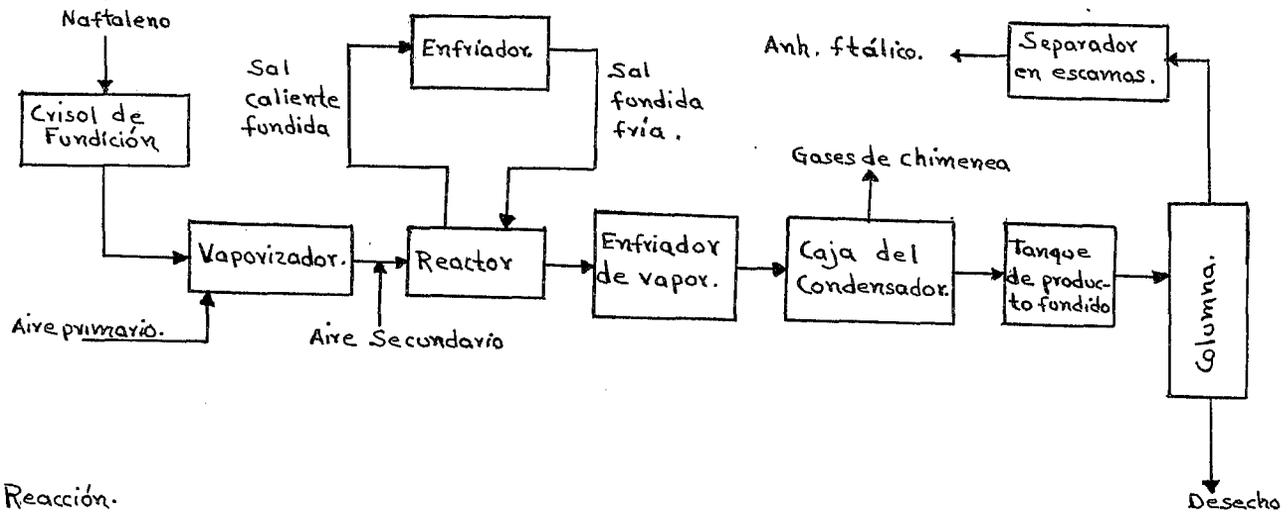
El anhídrido ftálico ha llegado a ser uno de los más importantes intermediarios, es muy importante para muchos plásticos y plastificantes. El anhídrido ftálico y el fenol son de los principales intermediarios cuyo uso se ha extendido más allá de los colorantes y aproximadamente tres cuartas partes se consumen en la fabricación de plásticos y plastificantes.

Los procesos para la fabricación de anhídrido ftálico son controlados por la oxidación catalítica del aire de *o*-xileno o naftaleno, donde H/H es igual a -5400 BTU/lb de naftaleno oxidado, si el naftaleno se quema completamente a CO_2 y H_2O se libera 18000 BTU/lb de naftaleno cuando se fabrica anhídrido ftálico por este proceso. A causa de una cierta combustión completa que siempre ocurre se produce una reacción exotérmica de 6000 a 10 000 BTU/lb de naftaleno. La oxidación es una de las conversiones muy útiles dentro de la tecnología orgánica.

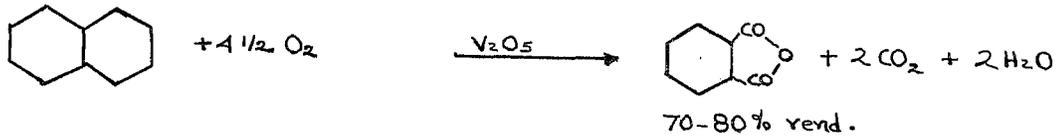
Los procesos de naftaleno con un catalizador apropiado fueron descubiertos por Gibbs y Conover. Fue necesario trabajar con un equipo eficiente para eliminar la gran cantidad de calor liberado y para conservar la temperatura dentro de los límites favorables; para esto se han usado reactores del tipo Downs que permite enfriar los productos de reacción aproximadamente a $125^\circ C$ (aproximadamente a la temperatura de nulo del anhídrido ftálico) y entonces son sublimados o destilados.

Los cambios fundamentales que se han hecho en los procesos de fabricación de anhídrido ftálico son los siguientes:

- 1.- Cambio en la fuente del naftaleno.
- 2.- El uso de un lecho fluidizado del catalizador V_2O_5 en un lecho fijo.
- 3.- Uso de *o*-xileno para cualquiera de los procedimientos.
- 4.- Desarrollo de un catalizador, aparte del V_2O_5 , el cual pudiera trabajar favorablemente con naftaleno u *o*-xileno.
- 5.- Aplicar oportunamente el proceso de eliminación del calor de reacción involucrado



Reacción.



Esquema Del Proceso De Fabricación De Anh. Ftálico.

por un proceso basado en el calor latente del punto de ebullición del mercurio y el que estamos considerando. Esto es posible para usar algunos de los tipos de calor para generar vapor.

Actualmente, en los E.U. se usa un proceso alemán; este proceso hace uso de un catalizador de vanadio y sílica-gel que contiene de 20-30 % de sulfato de potasio. El proceso opera a bajas temperaturas (340-385°C) con un tiempo de contacto de 4-5 segundos, es decir una diferencia muy marcada con el proceso que usa el catalizador convencional de vanadio; con un alto rendimiento de 104 Kg de anhídrido ftálico/Kg de naftaleno contra 80 Kg que produce el proceso convencional.

El anhídrido ftálico también es producido usando un catalizador fluidizado (10 - % $V_{2}O_{5}$ sobre un soporte inerte). El aire precalentado a 45/60 psi entra a la base del reactor a través de un plato de distribución. El naftaleno fundido (1Kg/10-12 Kg de aire) se introduce al reactor y se vaporiza mediante contacto directo con la carga del catalizador (370°C). Los vapores son mezclados inmediatamente con la mezcla de aire-catalizador debido a la naturaleza severamente agitada del lecho catalítico. La mezcla de vapor-aire-naftaleno pasa a través del lecho y el naftaleno se convierte a anhídrido ftálico, CO_2 , CO , y, vapor de H_2O . Los gases de reacción después de abandonar la fase densa catalítica pasa a través de una zona de clarificación y entra a un sistema de ciclón interno para ser eliminados.

Ahora bien el proceso cuya descripción me ocupa tiene las siguientes características:

El naftaleno es fundido y bombeado a un vaporizador en donde se vaporiza mediante un burbujeo de aire precalentado (primario) a través del material fundido. Una cantidad de aire secundario se agrega al primario de la corriente de vapor de naftaleno en una sección de mezclado en la línea de salida del vaporización para llevar el ratio de aire-naftaleno de 18 - 22:1 en peso. La mezcla vapor se alimenta al convertidor consistente de un reactor de tubos múltiples lleno con catalizador $V_{2}O_{5}$ sobre-

tado. El calor (4500-5600 Kcal/Kg de naftaleno) es eliminado al exterior del lecho fijo del catalizador mediante el proceso que emplea el punto de ebullición del mercurio bajo una presión considerable o por bombeo de sales fundidas a través del tubo. En el convertidor el naftaleno es oxidado a anhídrido ftálico, CO_2 , y H_2O , (la temperatura de 350-450°C con un tiempo de contacto de 0.1-0.6 segundos).

El gas de salida pasa a través de un enfriador de vapor, el cual reduce la temperatura del gas justamente arriba del punto de rocío (126°C) y entonces entra al sistema de recuperación. Formalmente, estos dispositivos son grandes condensadores de aire enfriados llamados "haybarns", el anhídrido ftálico cristalizó sobre las paredes.

Las plantas modernas usan condensadores de tubo fino, ciclones y desorbedores de agua. En cualquiera de los casos, el producto crudo o solución es purificado por destilación en una columna de vacío de acero inoxidable. El anhídrido ftálico purificado generalmente se funde en escamas y se empaca en el almacén. El anhídrido maleico formado como subproducto puede ser eliminado como tal mediante cristalización en la última sección de la caja del sistema del condensador, la mayoría del anhídrido ftálico comercial contiene de 0.25-0.40 % de anhídrido maleico.

Material requerido para el proceso.

Base: 1 ton. métrica de anhídrido ftálico

Naftaleno (78°)

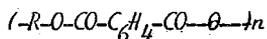
1250 Kg

aire

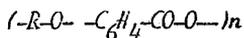
26000 m³ a 15°C

Descripción del proceso de producción de fibra poliéster.

El mercado de la fibra poliéster se ha incrementado de una manera muy notable desde antes de 1960, a tal punto, que esta fibra ocupa una posición dominante en el mercado de las fibras sintéticas, las fibras y filamentos de poliéster tienen una gran aceptación - porque son fáciles de limpiar, durables y lo más importante, fáciles de procesar además de ser extremadamente versátiles. El poliéster en muchos casos no es confortable, de ahí que a menudo se le combine con otros materiales. El poliéster es un polímero compuesto de menos de 85 % en peso de un éster de un ácido carboxílico aromático sustituido, incluyendo, aunque no de forma restringida, unidades tereftálicas sustituidas.



o una unidad para-hidroxibenzoato:

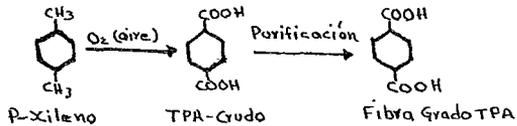


Este último tipo de poliéster no ha sido desarrollado aún.

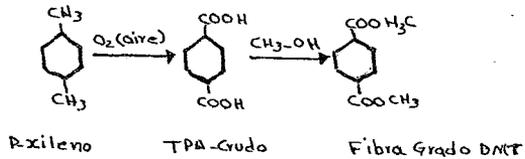
Un importante ejemplo de poliéster es el tereftalato de polietileno (PET), que es el producto de la condensación de dimetil tereftalato ó ácido tereftálico y etilen-glicol. (DMT).

Las reacciones químicas involucradas en los procesos comerciales para la producción de fibras de los tipos arriba mencionados se muestran en los esquemas de reacción. Aquí se trata de describir el proceso de TPA o su equivalente DMT que con sorpresa se ve que viene a ocupar un lugar privilegiado dentro de las fibras sintéticas. El DMT es un intermediario dominante del poliéster en su fabricación basado en la oxidación del p-xileno con ácido nítrico; el TPA crudo obtenido de este proceso es contaminado con compuestos de nitrógeno y su proceso de purificación presenta grandes obstáculos que la única solución inteligente era esterificar con metanol y separa DMT puro por destilación al vacío. El DMT es sólido a temperatura ambiente, pero tiene un bajo punto de ebullición razonable, 140.64°C, lo que lo hace rápidamente purificable en una columna al vacío - (destilación), éste puede ser manejado como un líquido lo que facilita el proceso de po-

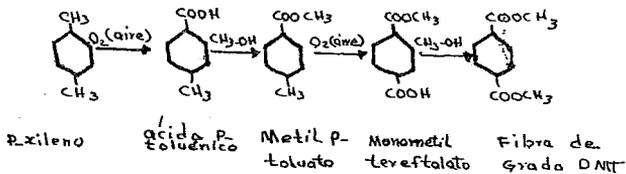
A. Fibra de Calidad TPA Por Oxidación Directa



B. Fibra Calidad DMT, vía TPA Crudo



C. Fibra Calidad DMT vía Oxidación / Esterificación.



Esquema De Reacción De La Síntesis De TPA y DMT

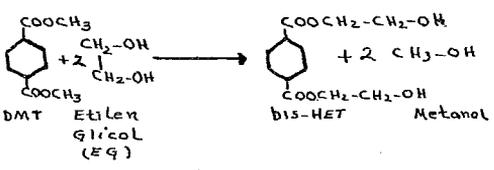
limerización para generar bis-tereftalato de hidroxietileno (HET), un componente no común pero que está presente en la mezcla de oligómeros de tereftalato de polietileno. Un punto negativo, es que el uso de LHT requiere aun, que simple, una unidad adicional de esterificación de TPA y reciclaje para hacer metanol. El hecho es que aún el mejor TPA-producido por métodos de oxidación directa (sin más tratamiento) contiene un gran número de impurezas que pueden ser altamente perjudiciales para la calidad del producto. Las trazas de impurezas pueden actuar como cadenas finales durante la polimerización y producir productos de bajo peso molecular y fibras de resistencia muy reducida; estas trazas de impurezas son también responsables de las decoloraciones indeseables del polímero. El LHT además ha sido la única opción aprovechable hasta que se desarrolló un procedimiento para la purificación directa de TPA; éste último es muy difícil de purificar por su baja solubilidad en el agua o ácido acético o porque se sublima más rápido que su punto de fusión que está a 425°C . Para fines prácticos el proceso de purificación Amoco, la ruta comercial más ampliamente usada y disponible para la fabricación de TPA ha sido por mucho tiempo responsable del nuevo proceso de TPA basado en PET.

Nuevos procesos: Dos procesos anunciados recientemente basados en el uso del tolueno como materia prima principal. Actualmente el precio del tolueno es aproximadamente equivalente al costo de mezclas de xilenos y más aún al costo de p-xilenos. El significado real de esto, es quizá que abre una nueva fuente de materias primas con un impacto económico sustancial. El precio relativo de los diferentes aromáticos son dictados por un balance cuidadoso entre suministro y demanda y, cualquier cambio fuerte en la demanda de tolueno puede ocasionar cualquier variación de costo de este producto.

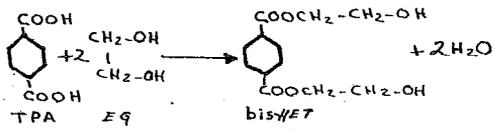
Recientemente se anunció el desarrollo de un proceso a escala de planta piloto para la síntesis de p-toluenaldéhid a partir del tolueno y CO en presencia de un catalizador de Hf/EF_3 . La selectividad extremadamente alta de esta reacción para el isómero para, la convierte en un competidor potencial para los procesos que involucran transalquilación de tolueno y p-xileno, permaneciendo la sección de oxidación del proceso sin modificación, una desventaja de este proceso es los problemas de corrosión causados por este sis-

Esquema De Reacción De Tereftalato De Polietileno (PET)

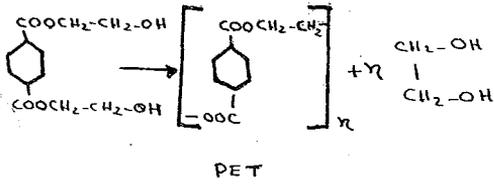
A. Síntesis de bis-HET de DMT



B. Síntesis de bis-HET de TPA

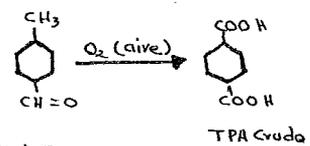
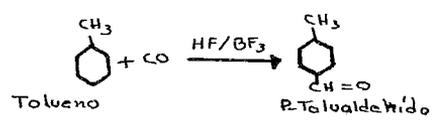


C. Polimerización

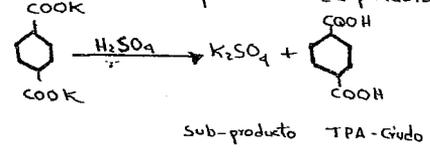
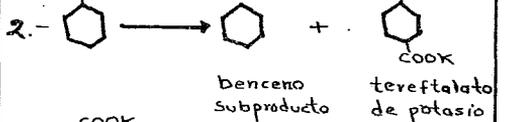
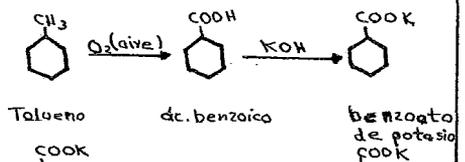


Esquema De Reacción De La Síntesis De TPA, Basada En EL Tolueno.

A. Síntesis de Gattermann-Koch



B. Proceso Henkel II



tema debido a la presencia de boratos y más aún a la presencia de HF que ocasiona la presencia de fluoruros en las unidades de corrientes bajas; la presencia de aldehídos y la posible formación (in situ) de agua por condensación puede contribuir a agravar más el problema.

Las predicciones industriales en general pintan un cuadro favorable para el mercado futuro del poliéster, lo que demuestra que el DMT seguirá siendo un fuerte competidor no solamente el obtenido por oxidación indirecta, así como el proceso clásico de esterificación y también el obtenido del TPA por oxidación directa con altos rendimientos de acuerdo al proceso Hüls.

Descripción del proceso: TPA crudo. El p-xileno, la solución que contiene el catalizador y el agua madre del ácido acético son alimentados al reactor de oxidación. La oxidación del p-xileno tiene lugar en la fase líquida a una temperatura y presión moderadas, el producto de oxidación principal es el ácido tereftálico (TPA), pero pequeñas cantidades de algún producto intermediano, tales como, ácido p-toluénico, p-toluenaldehído, y, p-carboxibencenaldehído (PCB) se forman también y deben ser eliminados en etapas subsecuentes.

Los vapores calientes de la reacción son condensados, enfriados y bombeados a la columna de ácido acético donde son separados y purificados para fines de producción de TPA. El p-xileno no convertido es enviado a las aguas madres que están hirviendo para ser recicladas a la oxidación. El TPA formado durante la oxidación es ligeramente soluble en la mezcla de reacción y precipita al exterior como un sólido fuera de ella.

El lechado del reactor es enfriado por etapas y bombeados a una centrífuga donde los sólidos son separados de las aguas madres, éstas en su mayoría de ácido acético disuelto; los productos de reacción intermedianos y el catalizador se coleccionan y reciclan al reactor de reacción.

El TPA húmedo separado en la primera centrífuga, es combinado con ácido acético para disolver cualquier impureza que pueda ser más soluble que el TPA. Las corrientes son..

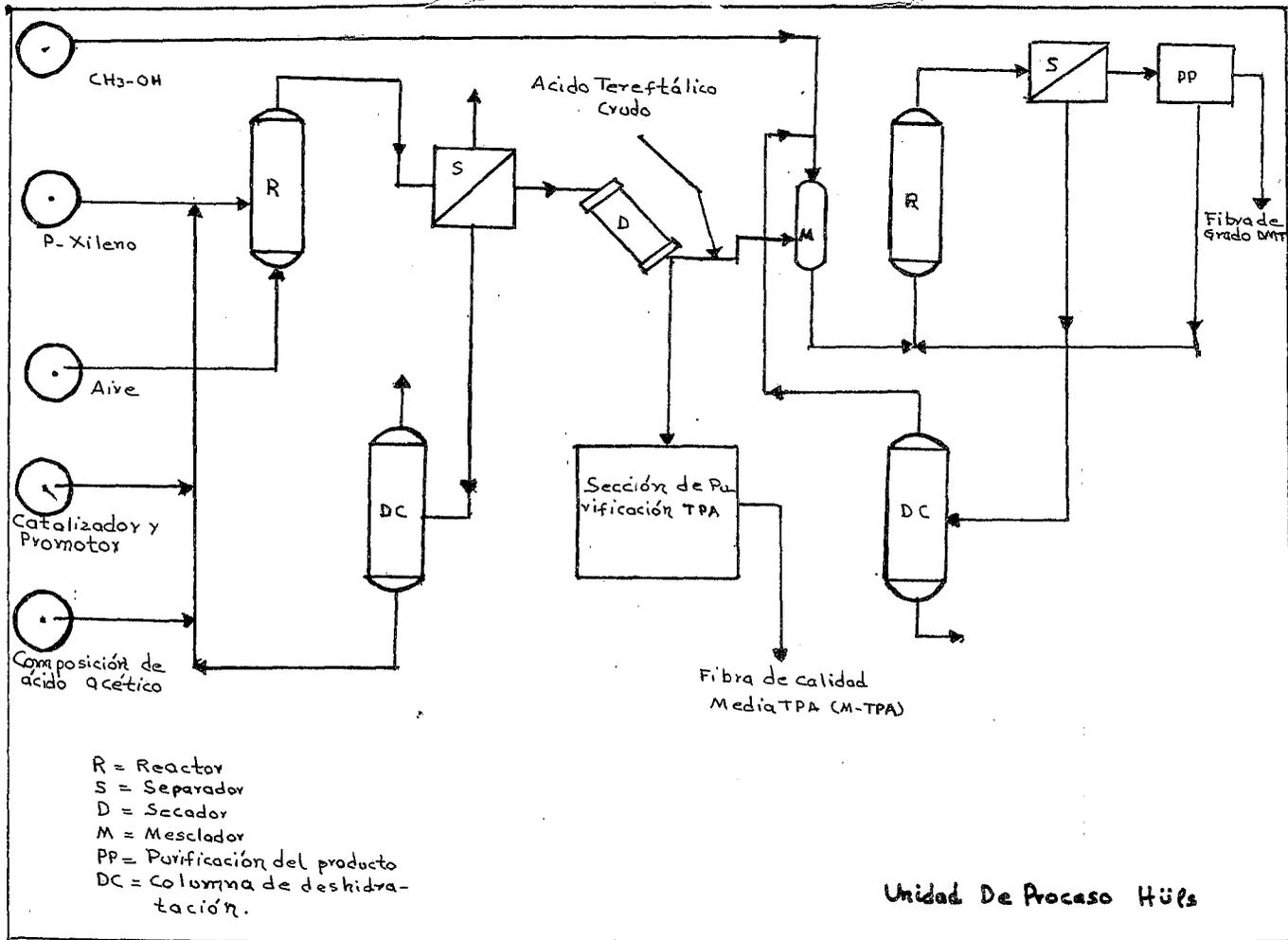
nuevamente centrifugadas y el TPA crudo se separa de las aguas madres. Esta segunda agua madre junto con la de la primera centrifugación es reciclada. El TPA mojado se pasa a través de un secador en donde el exceso de solvente es evaporado en presencia de H_2 el TPA seco se colecciona en cubos o silos. Los gases calientes del secador son recuperados y condensados para ser retroalimentados al reactor de reacción.

Fabricación de la fibra de calidad DMT.

El TPA crudo es alimentado al recipiente de la mezcla junto con metanol fresco y se recicla. Las corrientes totales de la mezcla de reacción se recircula a través de un reactor catalítico donde la mayor parte de TPA reacciona con metanol para formar D.T. Las corrientes de reacción son condensadas, cristalizadas y enfriadas en una secuencia de dos etapas, la mezcla de reacción resultante es centrifugada para separar los cristales de DMT de las aguas madres. El DMT es fundido y enviado a purificación. Las aguas madres contienen en su mayor parte metanol y agua de oxidación, pero también contienen impurezas del proceso como ácido toluénico, ácido benzoico, PCB, etc, los cuales son separados antes de que las aguas madres sean recicladas. El DMT es purificado a producto final por medio de una destilación.

Fabricación de TPA de calidad media (M-TPA). El TPA crudo es muy soluble en la mayoría de los solventes. Sin embargo su baja solubilidad es suficiente para asegurar la adecuada solubilización del TPA crudo y de las impurezas en un sistema seleccionado especialmente donde pueden ser procesadas químicamente para otros productos separables más fácilmente. El hecho principal de este proceso de purificación es simplista y requiere de bajas utilidades lo cual aumenta en un pequeño margen el costo de fabricación de TPA crudo y hace sustancialmente barato el de M-TPA.

El diagrama de flujo muestra esquemáticamente la fabricación de TPA crudo y de la fibra de calidad DMT de acuerdo al proceso Hüls. También incluye las etapas de proceso requeridas para producir fibras de calidad media de TPA.



Descripción del proceso de fabricación de etilen-diamina.

Esta ruta ayuda a resolver las preocupaciones de los problemas de la contaminación. La reacción de monometanolamina y amoniaco para producir etilendiamina y otras poliaminas, es un proceso catalítico que elimina los problemas asociados al tratamiento de los desechos de las rutas convencionales. De esta forma los terribles problemas de los subproductos son reducidos al mínimo.

Leonard Process Co. ha desarrollado un proceso de etilen-diamina (EDA) de sales orgánicas contaminantes o riesgos de la presencia de cloruro de vinilo en la alimentación como sucede en las rutas convencionales. Los desarrolladores de este proceso, pretenden limitar en lo menor posible la presencia de subproductos; tales como, piperazinas, que no tienen amplia aceptación en el mercado, aunque éstas tienen usos en productos farmacéuticos, como inhibidores de corrosión e insecticidas. El rendimiento sobre la materia prima es del 93 % comparado con 85-90 % para procesos de dicloruro de etileno.

En la ruta fase-gas de Leonard, la monometanolamina (MEA), el amoniaco y algunos productos reciclados reaccionan sobre un catalizador en una atmósfera de hidrógeno a temperaturas moderadas y presiones elevadas. Esta ruta reduce el costo de inversión en un 17 %, sobre una ruta convencional que usa una alimentación de dicloruro de etileno; la ruta de MEA también se junta de una reducción de un 25-50 % en gastos de utilidades de acuerdo a Leonard. Actualmente Leonard está negociando la licencia comercial del proceso. La clave del proceso: el catalizador.

La movilidad de activación del catalizador hace posible el proceso. En los sistemas de dicloruro de etileno, en hidróxido de sodio es el catalizador en la reacción de fase líquida, que también muestra cloruro de vinilo y HCl como subproductos.

En resumen, 1000 ton. m/año generan aproximadamente 30 000 lb/iv de una solución de sal que contiene de 10-12 % de cloruro de sodio. Las sales orgánicas deben ser eliminadas de esta corriente y ser reusadas en orden. Con controles ambientales, que nunca

llegan a ser reforzados, ésta última tarea viene a ser más difícil para terminar de ser aceptable el proceso totalmente.

Se han hecho numerosos intentos en los últimos años, para encontrar medios alternativos para producir etilendiamina, pero varios de los sistemas catalíticos intentaron trabajar o dar demasiados subproductos en proporción a la etanoldiamina. La monoetanol-amina no resultó ser una alimentación económica, hasta que aparentemente, la ruta pareció fracasar económicamente por las leyes del control de la contaminación y toxicidad.

Finalmente, en 1976, Grande Paraisse (trabajó asociado con Leonard) apareció con un nuevo catalizador, que al parecer suplía una ruta alternativa aceptable para EDA al mismo tiempo que producía bajas cantidades de subproductos. Las pruebas continuas demostraron que el periodo de vida de 2000 horas de este catalizador no disminuye su actividad, es decir las pruebas definirán en el futuro el último periodo de vida máxima del catalizador.

La firma francesa ha protegido mundialmente su patente.

Detalles del proceso.

En el proceso (ver diagrama de flujo), la monoetanol-amina, el amoníaco y los productos reciclados son alimentados al vaporizador. La mezcla gaseosa fluye a un reactor de lecho fijo en el cual se halla presente el catalizador de aminación en forma de pequeñas pildoritas. La reacción tiene lugar en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura que no excede los 300°C y a una presión no mayor de 250 bar. El tiempo de reacción es de "segundo orden". La aminación es suavemente exotérmica, mientras que la reacción no ocurre siempre de acuerdo a Leonard, por lo que se requiere de un enfriamiento externo en el reactor para controlar la temperatura de reacción, Al abandonar el reactor, los vapores animados fluyen a un separador (un condensador parcial) en donde el vapor y las fases líquidas son disociadas.

La fase vapor consta casi siempre en su mayor parte de amoníaco e hidrógeno, se recicla a través de un compresor al reactor. La fase líquida entra a la columna 1, donde

cualquier remanente de amoníaco es eliminado. El amoníaco pasa a través de un condensador en donde es licuado para luego retornar al evaporador. El agua caliente de la columna 2 contiene principalmente pequeñas trazas de orgánicos, que de acuerdo al proceso de Leonard, pueden ser biotratados con facilidad.

Los fondos de la columna 2 contienen EDA, DETA, PIP y piperazinas sustituidas, como aminoetil-piperazinas (AEP) e hidroetil-piperazinas (HEP) que fluyen a la columna 3 de la unidad de sección de destilación. La EDA y piperazinas son desorbidas del fondo para ir a una unidad de purificación. Los fondos de la columna 3 continúan su camino a la sección de separación de poliaminas; que en esencia es una unidad de destilación en plantas que tienen una capacidad de menos de 1000 ton m/año. En las más grandes se facilita hacer operaciones de retiro continuo, para separar varios productos y coproductos como monoetanol-amina que no reaccionó, el cual logra ser reciclado al evaporador.

Flexibilidad del reciclado.

El proceso básico rinde una mezcla de producto (en peso) de alrededor de 69 % de EDA, 7 % DETA, 14 % PIP, y 2 % HEP. Leonard hace notar que la producción de EDA y DETA pueden ser llevadas al máximo o producir un mínimo de PIP, mediante el reciclado de la corriente de producto piperazina (en el diagrama se muestra con líneas remarcadas). Dentro de las pruebas, la ruta ha generado exitosamente una mezcla de productos de 74 % de EDA, 8 % DETA, 4 % PIP, 10 % AEP y 4 % de HEP. Las pruebas continuas determinarán el límite práctico de la flexibilidad del proceso y los requerimientos que determinarán el grado de flexibilidad en la construcción de un proceso individual.

Economía.

La clave del beneficio del proceso de monoetanol-amina es que el capital de inversión se reduce en un 17 % como se refleja en la tabla. Los límites de balanza de costo de la planta, incluyen todos los equipos de proceso, además de dos semanas de capacidad de almacenamiento de materias primas y producto terminado, esta ruta no necesita equipo costoso para la separación y procesamiento de las corrientes de sales orgánicas y corrientes de gas cloruro de vinilo que son consecuencias típicas de los procesos que emplean dicloruro de etileno.

En síntesis, los procesos ordinarios necesitan de sistemas de reacción más grandes y más complejos, por su naturaleza corrosiva necesitan también de materiales sofisticados. Inclusive resulta todavía, más costoso que el proceso de MEA. El consumo actual por 100 lb de producto amina total para el proceso de MEA son: 1810 lb de vapor (a 150 lb/in²), 8900 gal. de agua de enfriamiento (AT = 10°C) y 45 kWh de electricidad, comparado con 4930 lb de vapor, 8330 gal. de agua de enfriamiento y 1 kWh de electricidad para un proceso de dicloruro de etileno. Nuevamente, de acuerdo a Leonard, las corrientes de desecho técnicamente empleadas en la última ruta son cantidades de gran utilidad.

Usos: Se han encontrado muchos usos para los subproductos; las poliaminas en la fabricación de emulsificantes, resinas intercambiadoras de iones, aditivos de asfalto, inhibidores de corrosión, etc. Como ya se ha dicho, la etilen-diamina se ha fabricado desde muchos años atrás a partir del dicloruro de etileno y del dicloro etano en un sistema de reacción acuoso-anhidro.

Proceso

| tamaño de planta (ton m/año) | 10 000 | | 10 000 | |
|---------------------------------|--------|--------|---------------------|--------|
| mezcla de productos (ton m/año) | caso 1 | caso 2 | (recirculación P/P) | |
| EDA | 9090 | 2500 | EDA | 7400 |
| DETA | 540 | 2500 | DETA | 800 |
| trietilenotriamina | TETA | 270 | PIP | 400 |
| tetra-etileno pentaamina | TEPA | 100 | AEP | 1000 |
| | | | HEP | 400 |
| | 10 000 | 10000 | | 10 000 |

Inversión

Límites de batería del costo

| | | |
|---------------|------------------|------------------|
| de la planta | \$ 1.25 millones | \$ 7.65 millones |
| Costo terreno | \$ 3.0 millones | \$ 2.50 millones |

Tot. \$ 4.25 millones

Tot. \$ 10.15 millones

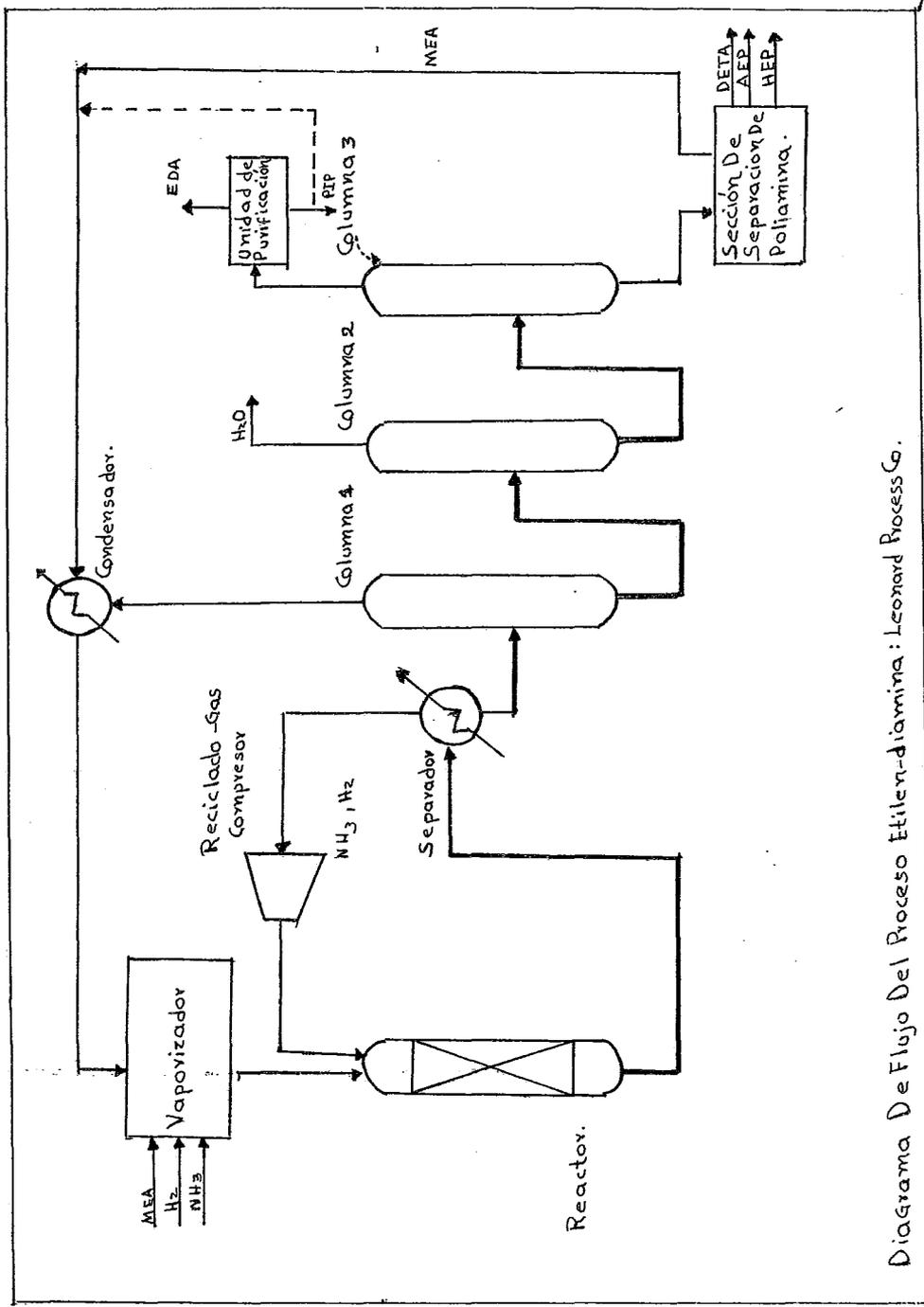


Diagrama De Flujo Del Proceso Etilen-diamina : Leonard Process Co.

Descripción del proceso de fabricación de ciclohexano de alta pureza.

El hidrógeno es usado en la conversión de benceno a ciclohexano, lo que se logra a elevadas temperatura y presiones.

La hidrogenación catalítica ha sido aplicada a materias de amplio rango de pesos moleculares y estructuras diversas: maderas, hules, vitaminas proteínas, esteroides, elastómeros, algodón y nylon, son sustancias típicas que pueden estar sujetas a esta reacción; en estos procesos se consumen grandes cantidades de catalizadores y probablemente se irá incrementando en el futuro según el tamaño y variedad de los procesos.

Sin embargo en los últimos cinco años, se ha visto un rápido incremento en los requerimientos mundiales de ciclohexano. Su importancia como materia prima principal en la producción de nylon y varias aplicaciones subsidiarias aseguran una continua elevación en el consumo durante los años de 1970. Mientras una pequeña cantidad de hidrocarburos se hacen por destilación de naftas, un gran volumen de ciclohexano se forma por la hidrogenación del benceno.

Basados en la hidrogenación catalítica del benceno, el diagrama de flujo del proceso se caracteriza por su producción virtualmente estequiométrica alta, siendo el costo de inversión y operación bastante reducidos. Es más eficiente que cualquiera de los otros procesos comercializados. La ruta desarrollada por Houdry Process y Chemical Co. produce 99.9 % en peso de ciclohexano en producciones estequiométricamente cerradas. Como ya se mencionó los costos de inversión son muy modestos (ver anéxica). Esta tecnología se encuentra disponible mundialmente.

Consideraciones de diseño.

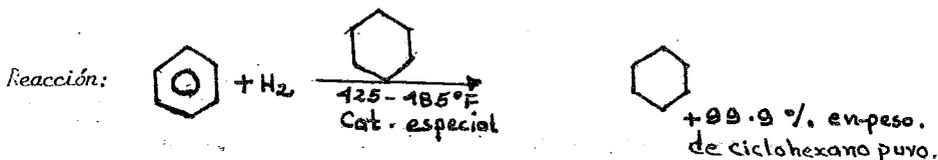
La hidrogenación del benceno para producir ciclohexano presenta varios problemas, en primer lugar, la reacción es altamente exotérmica (consume tres moles de hidrógeno por cada mol de ciclohexano). Este calor de reacción producido debe ser eliminado o controlado para evitar temperaturas de reacción excesivas.

A temperaturas arriba de 500°F se produce un equilibrio con el benceno no deseable.

porque es extremadamente difícil de separar del ciclohexano.

En síntesis la termodinámica de la reacción sugiere que a las condiciones normales de hidrogenación, una cantidad sustancialmente considerable de metil-ciclohexano estarán presentes en la corriente del reactor; para evitar esto, el catalizador no debe tener actividad de isomerización. La alimentación y la producción gasosa producidos podrían contribuir a la isomerización por lo que deben ser eliminados. Por lo tanto el tiempo de residencia debe ser corto para impedir la isomerización térmica. Finalmente el hidrocracking del producto ciclohexano, debe reducirse al mínimo.

El proceso Houdry conoce este criterio. En suma se diseñó el proceso para hacer ventajosa el calor liberado por hidrogenación para suplir los requerimientos de calor de toda la planta.



En el proceso una mezcla con un contenido de 20-65 % en peso de benceno es dividido con ciclohexano con suficiente cantidad de hidrógeno fresco para dar un ratio mínimo de hidrógeno-hidrocarburo de aproximadamente 2:1 molar. Esta mezcla es recalentada por un cambiador interno de calor a 275-375°F e introducida al interior del primero de los tres reactores. Aquí es puesto en contacto con un catalizador que tiene la propiedad de tener una actividad cero de isomerización, casi todo el benceno es hidrogenado.

La corriente, la cual ha alcanzado una temperatura de 425-485°F por el calor de reacción se combina con ciclohexano reciclado adicionalmente así como los residuos del benceno de la alimentación. Las últimas corrientes, a temperaturas solamente muy ligeras a arriba de la del ambiente, reducen las temperaturas de la corriente a 275-375°F. Esta temperatura es controlada por medio de una cantidad de ciclohexano introducido en la circulación, la alimentación dividida del benceno y la actividad catalítica en cada reactor.

Hidrogenación Adicional.

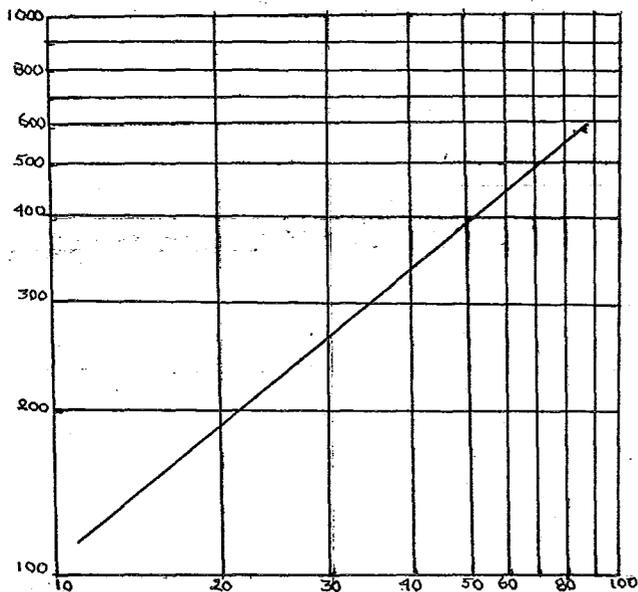
La mezcla combinada fluye al segundo reactor el que normalmente contiene en forma significativa menor cantidad de catalizador que el primero. La conversión de benceno a ciclohexano es controlada cinéticamente por la temperatura interna y por la cantidad del tipo de catalizador empleado. Aproximadamente del 30-65 % del benceno alimentado al reactor es hidrogenado a ciclohexano.

Los reactivos entran a una temperatura de 425-485°F por el calor de reacción y son enfriados por un intercambiador indirecto con el benceno alimentado al primer reactor, en donde aproximadamente la mitad del total del catalizador en el sistema se usa para asegurar una completa hidrogenación.

La corriente del tercer reactor es enfriada a 75-150°F y se pasa por un separador para disociar o mejor dicho dividir el hidrógeno del ciclohexano líquido. La corriente de gas recuperado se divide en dos fracciones y se recicla al primer reactor, una pequeña parte se separa para evitar acumulación de hidrocarburos ligeros en el sistema, se introduce junto con la producción rica de gas hidrógeno en el reactor de productos no craqueados.

El ciclohexano del separador es también fraccionado en dos corrientes: la primera, una mitad a tres veces el volumen del total de la alimentación de benceno de la planta es reciclado a los reactores. La segunda fracción es bombeada directamente al estabilizador donde el hidrógeno absorbido y los hidrocarburos ligeros son rechazados en la parte superior y el ciclohexano es retirado como productos de fondo.

La producción de ciclohexano es estequiométrica en su totalidad, es decir de 1.22 mol de ciclohexano / por cada mol de benceno alimentado. La pureza del ciclohexano en segundo lugar, es proporcional al punto de ebullición y el rango de destilación dependen de la cantidad de tolueno en la alimentación. Comercialmente la producción de ciclohexano por esta ruta representa una realidad.



Capacidad de Ciclohexano, Cientos de ton. m/año.

Calidad de ciclohexano.

Fuerza de ciclohexano en % en peso. - 99.9

Enfriamiento °F 43.5

Benceno (paso) 10.0

Peso ppm 0.1

Etapas de destilación .F. 176-177.4

Descripción del proceso de producción de polibuteno-1 y 1,4-cis-polibutadieno.

Métodos de producción moderna basados en 1,3-butadieno y 1-buteno. Chemische Werke Huels A.G. ha desarrollado en los últimos años varios procesos técnicos nuevos basados en hidrocarburos no saturados obtenidos de C_4 en una etapa preliminar, en un punto en que pueden ser usados en la producción.

Poliamida 12: Partiendo de la materia prima principal, butadieno, procedemos por medio de una trimerización, usando un catalizador de Ziegler-Natta para obtener ciclo-dodecatrieno, el cual es subsiguientemente hidrogenado a ciclo-dodecano; éste se forma a través de una oxidación en presencia de ácido bórico, formándose una oxima que por transposición se convierte en una lactama láurica que posee una cadena de carbonos de seis átomos más grande que la molécula de nylon 6; esta es la razón por la cual la poliamida-12 tiene una capacidad de absorción de agua muy baja. Además de otras áreas de aplicación, se usa con preferencia en algunas partes de las válvulas de presión y para cubrepolvos mediante baños de fluidización en técnicas electrostáticas. La capacidad actual de la planta es de 300 ton/año y se calcula que para fines de 1970 sea de 12000 ton/año.

1,4-cis-polibutadieno: El butadieno puede también ser polimerizado con catalizador de Ziegler-Natta en presencia de un modificador lineal cuyos productos tienen un peso molecular abajo de 4000; estos productos son líquidos. El 75 % del doble enlace C-C de cada unidad básica forma una molécula cis.

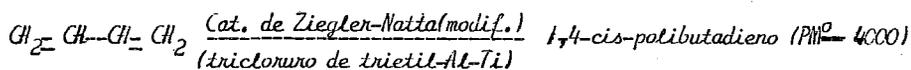
De la estructura de la cadena del polímero resulta la propiedad de buen secado oxidativo de los polímeros y la posibilidad de reacciones de adición al doble enlace C-C, los polibutadienos de bajo peso molecular por su versatilidad pueden ser usados como materia prima en las industrias de las pinturas.

Del mismo modo el 2-buteno y 1-buteno sirven como materia prima para obtener ácido acético y polibuteno-1

Para hacer ácido acético el 2-buteno y 1-buteno son oxidados en fase gaseosa a 240°C y con aire a una presión aproximada de 3.5 atm. en presencia de vanadio; cuando se usa 1-buteno se obtiene ácido acético, el isobuteno también produce ácido acético pero en menor escala.

Polibuteno-1 : Cuando se elimina butadieno, el 1-buteno después de una preparación especial puede ser usado y ser polimerizado selectivamente por medio del catalizador de Ziegler-Natta. El 2-buteno no interfiere en el proceso de polimerización, actúa en conjunto con el butano e isobutano como un diluyente adicional. Huelvamente las otras poliolefinas, el polibuteno-1 se obtiene de la misma manera con el mismo número de características, para el desarrollo de sus aplicaciones. La capacidad de la planta piloto es de 1000 ton/año y se espera que para fines de 1970 sea de 12000 ton/año. De las cuatro técnicas mencionadas, la siguiente discusión trata de aclarar cual proceso de producción es más comercial entre el polibutadieno de bajo peso molecular y el proceso de polibuteno.

La reacción que se involucra en el proceso es la siguiente:



Los polibutadienos de bajo peso molecular, abajo de 4000 tienen una consistencia líquida y en breves palabras se puede decir que le siguen a los polibutadienos líquidos, éstos últimos pueden ser producidos por polimerización o por degradación de polibutadienos de alto peso molecular.

El en diagrama de flujo de nuestro proceso se muestra la secuencia del mismo; éste para ser descrito se divide en tres etapas; polimerización; lavado y etapa de concentración.

Etapas de polimerización: Esta etapa puede efectuarse de un modo intermitente o continua se usa como solvente benceno el cual es secado por medio de una destilación azeotrópica. Se obtienen hidrocarburos de peso molecular promedio muy elevados y por otro lado se obtienen hidrocarburos alifáticos. Al catalizador se le agregan compuestos orgánicos de níquel y aluminio así como a la solución de benceno. La cantidad de catalizador mezclada es aproximadamente del 1 % sobre una base de butadieno. El butadieno usado debe satisfacer los requerimientos de polimerización de Ziegler-Natta, el acetileno debe ser protegido -

de contaminantes que pudieran envenenarlo. Los modificadores usados son del tipo de los cumulenos, tales como, 1,2-butadieno y aleno que son insustituibles para la producción de polibutadieno líquido. Para asegurar una reducción calculable en PDI se tiene que aplicar una concentración de más de 0.2 % en reso basado sobre 1,3-butadieno y aleno. En concentraciones muy altas, sin embargo tienen un efecto inhibitor muy grande; en contraste los donadores electrónicos, tales como, éteres, aminas y amoníaco han comprobado ser excelentes modificaciones en una orden de concentración no mayor de varios cientos de partes por millón, capaces de influir en el catalizador y disminuir el peso molecular.

Cuando en menos de 10 horas se obtiene una conversión de 90 % se agrega agua en el mezclador para parar la reacción y lavar los residuos del catalizador.

Etapa de concentración: Después de el agua ha sido separada en un colector, se retira el solvente y se elimina por un tratamiento intermedio para después ser reciclado. El polibutadieno líquido que viene del evaporador es un líquido transparente como el agua, altamente fluido en el que la cantidad de componentes volátiles es menor de 0.1%. El producto caliente se enfría posteriormente en un tanque en el almacén para llenar los demás tanques.

Comparado con otros polibutadienos líquidos, éstos se caracterizan por:

- 1.- poseer una baja viscosidad
- 2.- el más alto número de yodo
- 3.- un alto contenido de dobles enlaces Cis
- 4.- prácticamente sólo contienen dobles enlaces que ocupan una amplia posición y,
- 5.- consumo de la más pequeña cantidad de catalizador de polimerización.

Como una consecuencia del alto contenido de dobles enlaces Cis, los productos poseen una excelente propiedad de secado oxidativo, capaces de una gran variedad de reacciones de adición: las posibles áreas de aplicación son las siguientes:

a) Sus excelentes propiedades de secado son usadas en la fabricación de resinas alquídicas, así como cables conductores resistentes a la corrosión.

b) la conversión por medio de anhídrido maleico e hidrólisis produce pinturas solubles en agua que son de gran utilidad en las materias primas para lacas.

c) cuando se usa una emulsión acuosa en la estabilización del suelo, el 1,4-cis-polibutadieno líquido tiene una gran ventaja sobre otros materiales aplicados para ese fin y es que forma texturas sobre la superficie del suelo, después de ser aplicado penetra a una profundidad de unos 15 mm. y la dureza del terreno desaparece en unas cuantas horas y se conserva la permeabilidad del suelo a la acción de las aguas de la lluvia.

Polibuteno-1 : En la fabricación de polibuteno-1, la solución que contiene 1-buteno después de secada es alimentada continuamente al reactor, los componentes del catalizador, tales como, $TiCl_3$ en forma de una suspensión de un complejo de $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$ al igual que una solución de cloruro de dietilaluminio se agregan en una operación continua, el peso molecular es controlado por la temperatura.

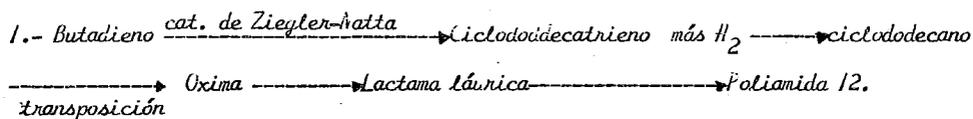
El diagrama de flujo correspondiente nos muestra las etapas relativas a los pasos del proceso. La suspensión del polímero que viene del reactor contiene aproximadamente de 5-8 % de polibuteno atáctico el cual es disuelto en fase líquida, siguiendo la descomposición del catalizador y el lavado de la suspensión con agua para eliminar los residuos del catalizador, el polibuteno isotáctico suspendido se separa en un decantador, después de secado el producto, los polvos son almacenados en los tanques antes de ser convertidos a esferitas diminutas; los filtros resultantes del decantador contienen porciones completas de polibuteno-1 isotáctico que es separado subsecuentemente en un evaporador.

La incidencia relativamente alta de 5-8 % de polibuteno atáctico en el proceso, no puede ser considerado como desventaja, porque existe un gran número de posibilidades para la aplicación de estos productos; por medio de la extracción con éter dietílico, pueden ser aisladas grandes cantidades de polímeros en proporción de 1-2 % del polibuteno separado en el decantador de la fase líquida. La proporción del número consiste de material (dentro de esta fase de separación del proceso)

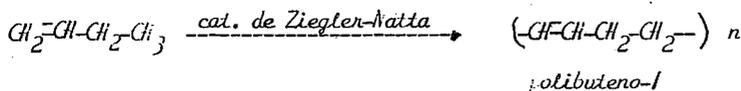
atáctico y bloques de polímeros estéreos con cortas secuencias que no pueden ser cristalizadas. Los residuos insolubles en el éter muestran un alto grado de cristalinidad y que consiste de polibuteno-1 isotáctico y bloques de isómeros estéreos con rangos isotácticos muy grandes; el polibuteno-1 al igual que el polietileno de alta presión posee una densidad de 0.92 g/cm^3 , su punto de ebullición está entre el rango de $124-130^\circ\text{C}$ y sólo ligeramente abajo del polietileno de baja presión $127-134^\circ\text{C}$.

Su alta resistencia a la tensión y al impacto en periodos de tensiones mecánicas - son dos de sus características que lo hacen útil en el campo de las poliolefinas y es ampliamente aceptado y preferido como material para la fabricación de tubos que son expuestos a esfuerzos mecánicos excepcionales como resultados de la presión y la temperatura.

Reacciones de obtención de la poliamida 12



2.- La reacción de nuestro segundo proceso, polibuteno-1.



3.- Reacción de butenos para la obtención de ácido acético.



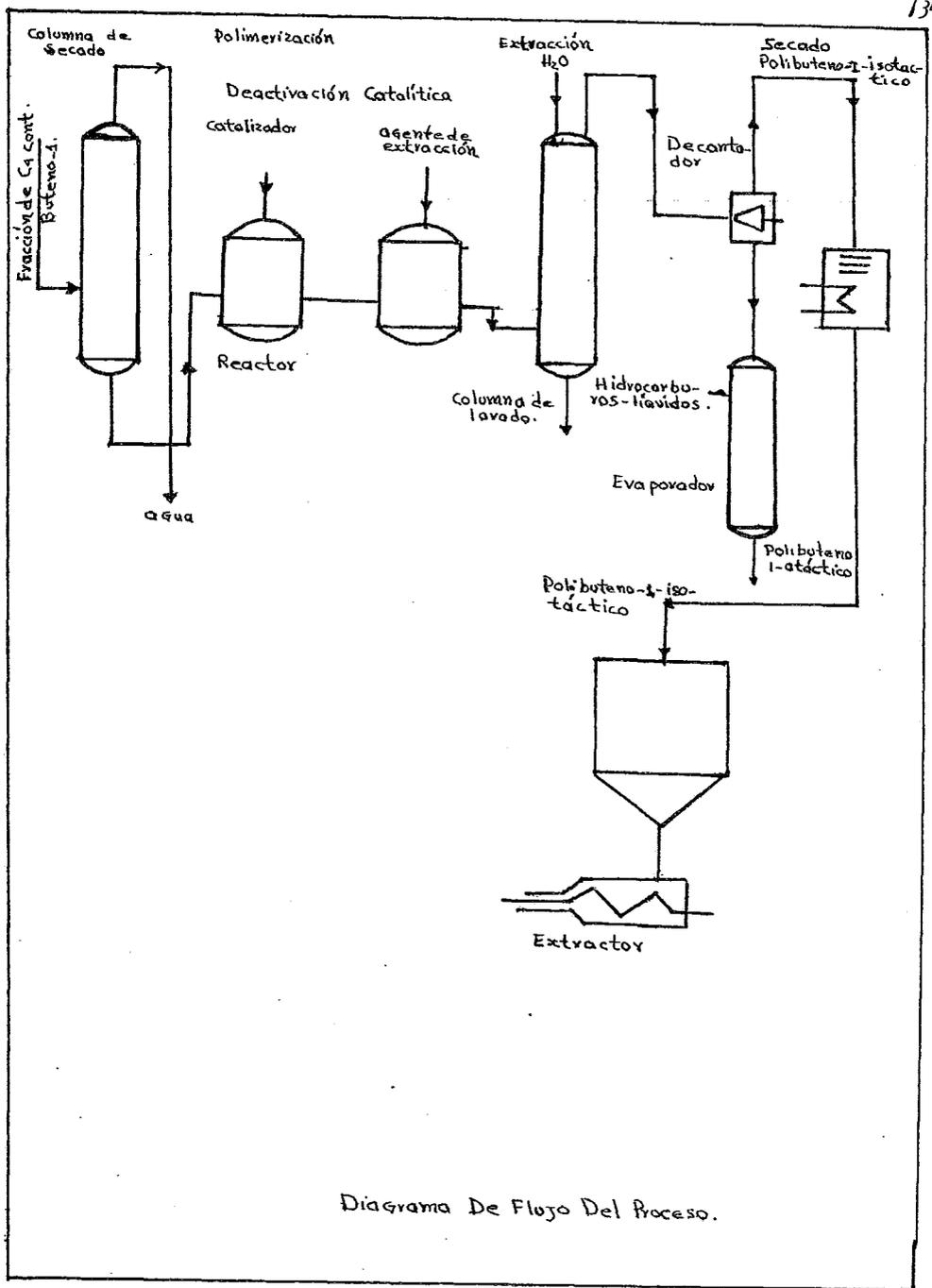


Diagrama De Flujo Del Proceso.

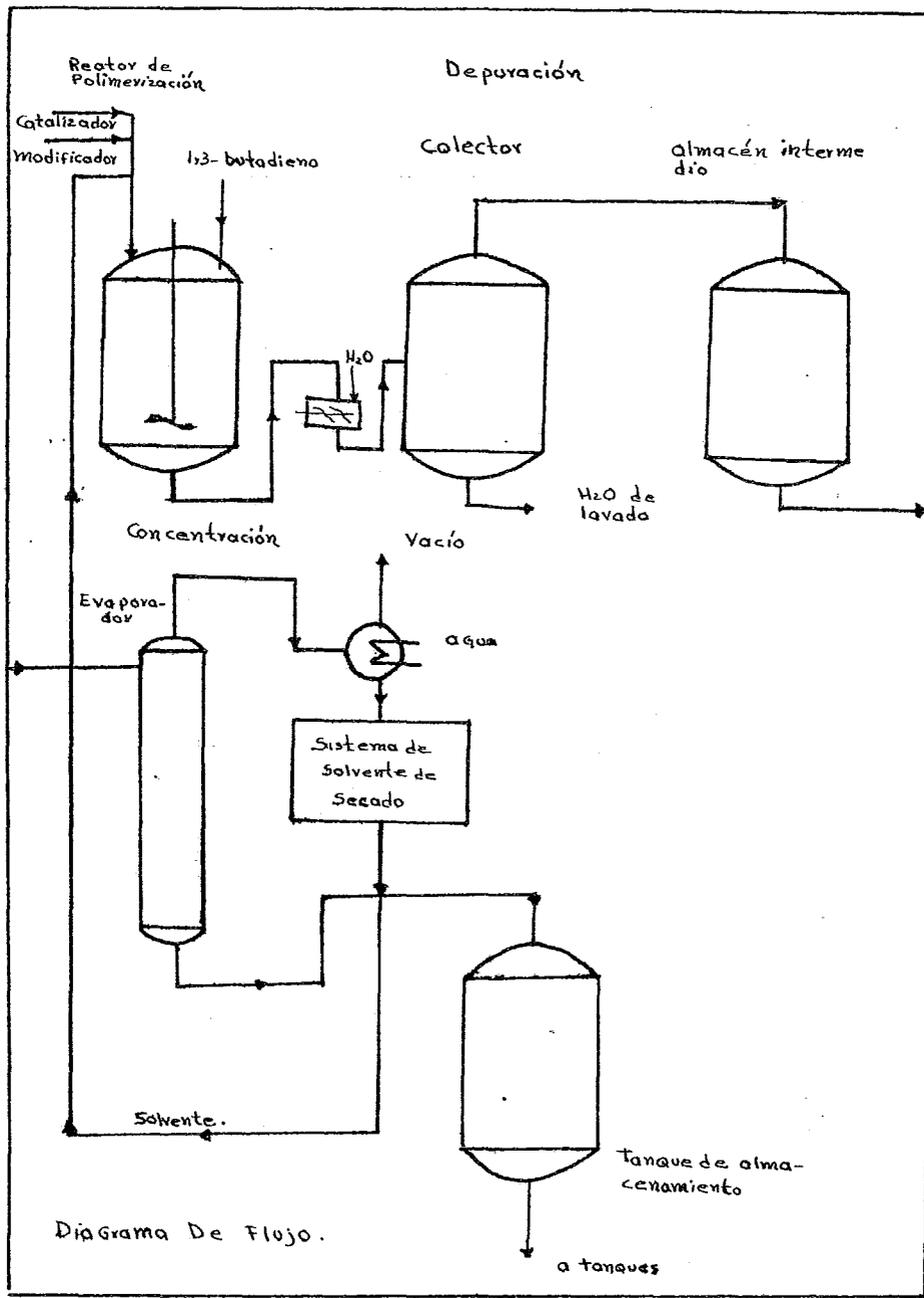


Diagrama De Flujo.

Descripción del proceso de fabricación de tetrahidrofurano a partir de 1,4-dicloro-2-buteno.

Una compañía Japonesa (Toyo-Soda Co. & Shinnanyo), está actualmente produciendo THF y 1,4-butanodiol a partir de 1,4-dicloro-2-buteno. La alimentación por sí sola es un producto intermedio de una planta de hule cloropreno que se alimenta con butadieno. No se conoce ninguna otra planta de THF que use como materia principal butadieno. La capacidad de producción de THF de Shinnanyo es de 3000 ton m/año, en tanto que el 1,4-butanodiol se produce con una velocidad de 1000 ton m/año.

La clave para hacer este proceso atractivo comercialmente, fué el desarrollo de un mejor método para alcanzar una hidrólisis de 1,4-dicloro-2-buteno de la alimentación. Dentro de las rutas convencionales se usa álcali, pero hay demasiada producción de moléculas de 1,2-butenodiol como subproductos que permiten un rendimiento económico de intermediarios de 1,4-butenodiol.

Toyo-Soda, sin embargo, empeñada en obtener buen rendimiento de 1,4-butenodiol de la alimentación en presencia de una sal alcalina de ácido carboxílico. La compañía desarrolló también un catalizador de hidrogenación selectivo y altamente activo para producir precursores intermedios de THF, 1,4-butanodiol a presiones relativamente bajas.

El proceso ha dominado la escena como una ruta comercial para producir THF y 1,4-butanodiol, empleando acetileno y formaldehído como materias primas principales. Toyo-Soda, tiene las siguientes ventajas sobre este proceso:

- La materia prima, butadieno, es barata y es disponible, así como las otras materias primas, como son cloro, sosa cáustica e hidrógeno.
- El costo de la planta es relativamente económico (ver tabla), todo el proceso se diseña para ser compacto, de la manera como se ejemplifica para la etapa de hidrogenación que opera a menos de 450 psi.
- La baja presión también facilita los problemas de seguridad.
- Hay una pequeña formación de subproductos.

--El producto tiene un alto grado de pureza.

Tiene las mismas ventajas sobre las rutas que lo hacen por medio de materias primas como el furfural u anhídrido maleico.

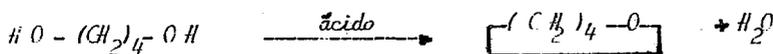
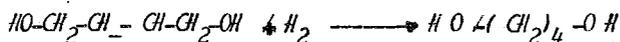
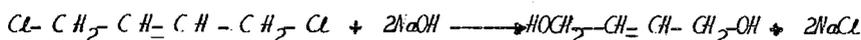
El proceso Toyo-Soda consta de tres etapas básicas: La alimentación principal, 1, 4-dicloro-2-buteno obtenido de una planta de hule cloropreno como ya se dijo, se procesa a través de tres etapas básicas para producir THF.

1.- Etapa de hidrólisis para producir 1,4-butenodiol;

2.- Etapa de hidrogenación, y,

3.- Etapa de ciclización deshidratativa para formar THF.

La cantidad deseada de producto 1,4-butenodiol es retirada justamente antes de la última etapa. El esquema de reacción es el mostrado a continuación:



La hidrólisis se efectúa a 110°C , el punto de ebullición de los reactivos a presión normal. El calor de reacción es eliminado por un condensador.

El cloruro de sodio formado durante la reacción de hidrólisis se separa por medio de una centrifuga; el filtrado es concentrado mediante un cristalizador evaporativo para separar la sal alcalina del ácido carboxílico del 1,4-butenodiol en solución acuosa. La sal es reciclada al reactor de hidrólisis en solución acuosa. En la columna de destilación que sigue inmediatamente después de la centrifuga son eliminados los compuestos de alto punto de ebullición contenidos en el 1,4-butenodiol.

La siguiente etapa, hidrogenación; se efectúa a $80-120^\circ\text{C}$ y a una presión menor de 450 psi, la reacción es auxiliada por la presencia de un catalizador de níquel.

El THF crudo se obtiene en presencia de un ácido a una temperatura de $120-140^\circ\text{C}$ y

a una presión atmosférica normal. La destilación de producto crudo produce THF y gases ligeros.

Se usan dos columnas de purificación; en la primera columna se hace énfasis en la deshidratación y eliminación de componentes de alto punto de ebullición. El destilado es un azeótropo H_2O -THF, el cual se pasa a través de un secador para más tarde ser deshidratado antes de ser enviado a la segunda columna.

Usos.

El THF se usa como solvente para disolver muchos polímeros naturales y sintéticos, especialmente cloruro de polivinilo y copolímeros de cloruro de vinilideno. También como materia prima principal para la producción de fibras spandex y elastómeros de poliuretano.

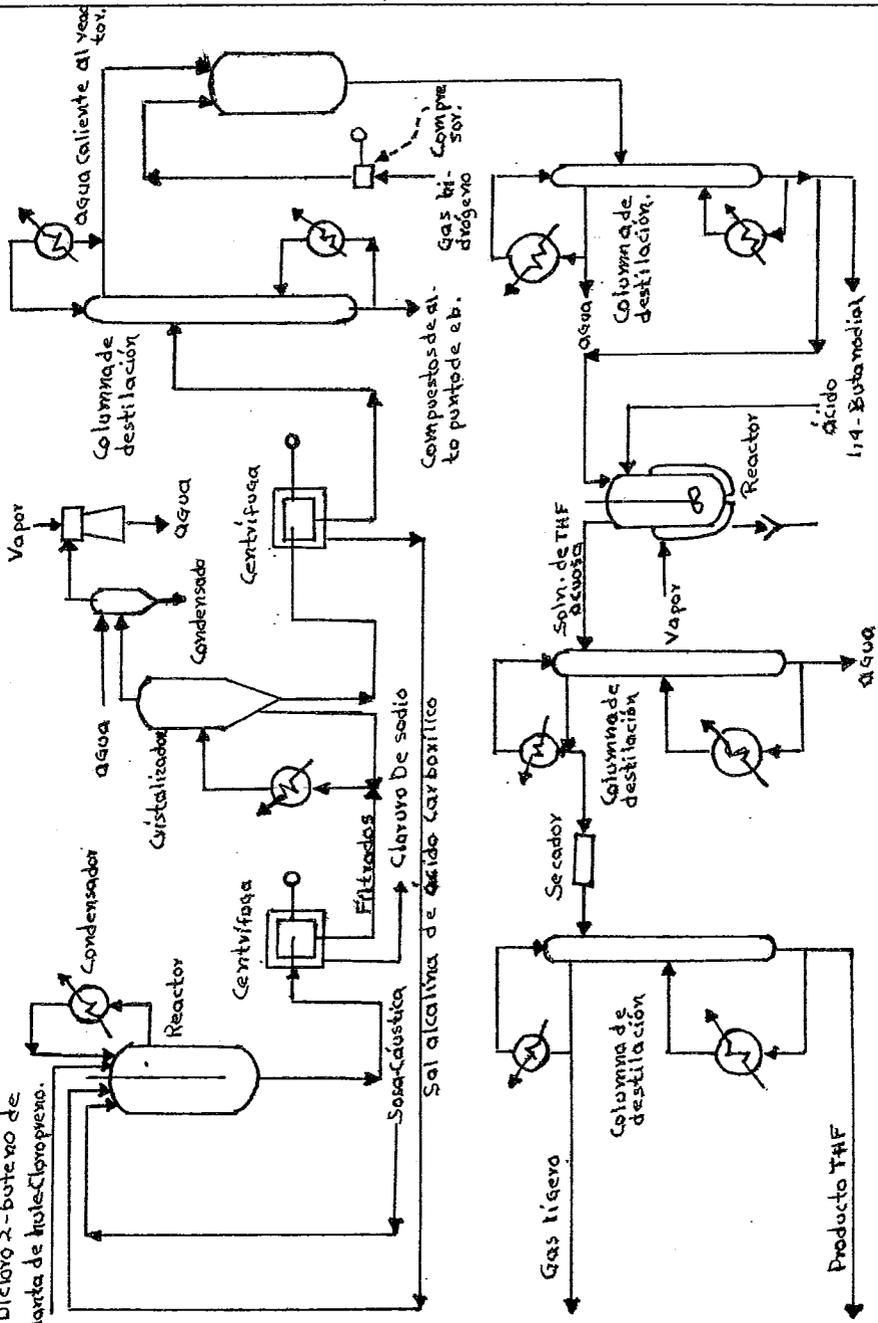
Los subproductos, 1,4-butanodiol es muy codiciado por sus propiedades físicas, en los casos de lubricación del rayón y ablandador de celofán; y por sus propiedades químicas es útil por su uso como materia prima en la producción de poliuretanos, resinas de poliéster y plastificantes, entre otros materiales.

Evaluación de costo.

Bases: Una ton m de THF producido

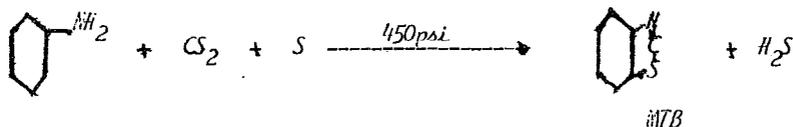
| | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| 1.- Capital (costo) | \$ 1630 000 | (\$1.00 = 320 yen) |
| Capacidad | 3000 | ton/año THF |
| 1000 ton m/año | | |
| 1,4-butanodiol | | |
| 2.- Condiciones de operación | | |
| Alimentación (1,4-dicloro-2-buteno) | 2.2 ton m | |
| NaOH | 1.3 ton m | |
| H_2 | 350.0 m ³ normal | |
| Catalizador y reactivos | \$16.6 | |
| Vapor | 25.0 ton m | |
| Electricidad | 1500.0 kWh | |
| H_2O de enfriamiento | 50.0 ton m | |
| Trabajo | 4hombres/turno. | |

4-1. Diclono 2-buteno de la planta de hidrocloropreno.



Descripción del proceso de producción de anilina,

Generalidades: La anilina derivada del alquitrán del carbón fue uno de los productos químicos producidos en gran escala y fue también usado ampliamente en la fabricación de colorantes sintéticos. La producción mundial de colorantes se muestra en la gráfica de la Fig. 1. Desde 1960, la velocidad promedio de crecimiento de colorantes ha sido mayor del 4 % al año en los E.E.U.U., otros países industriales han demostrado aproximadamente la misma velocidad en el consumo de colorantes. En 1906, cuando George Oenlager descubrió que la anilina aceleraba el proceso de vulcanización, hubo un rápido incremento en su uso. Inicialmente varios productos de anilina-aldehído se usaron como aceleradores comerciales para vulcanización, también fueron usados como antioxidantes para prevenir la deterioración del hule debido a la oxidación, en los años 20^a, se encontró un proceso económico para la producción de MTB (2-mercapto-1-benzotiazol), compuesto que permitió a la industria lograr una vulcanización más rápida y uniforme.



El MTB, puede ser usado directamente como acelerador o para preparar otros derivados de tiazol que sirven como aceleradores. La segunda guerra mundial impulsó el desarrollo comercial del hule sintético y simultáneamente el desarrollo químico del hule (artificial) derivado de la anilina.

Desde entonces existe un incremento continuo en las reacciones químicas de la anilina, incluyendo un aumento del 10 % en los productos químicos derivados del hule, existen una gran variedad de otros usos de la anilina presentados en el perfil de la fig. 1.

Uno de los más importantes mercados de la anilina en el futuro es su aplicación en la fabricación de espumas de poliuretano; se han hecho investigaciones en espumas rígidas de poliuretano desde finales de 1930 en Alemania; en E.U. en 1940. Las espumas de poliuretano son polímeros derivados básicamente de isocianatos y polioles. Las tecnologías presentes es-

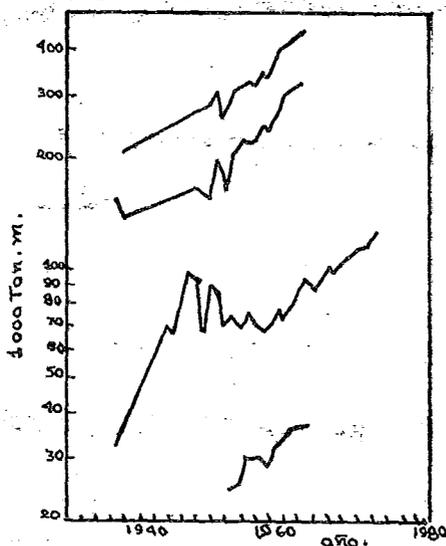
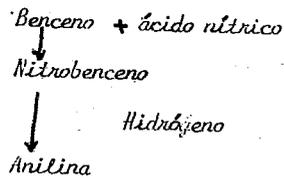


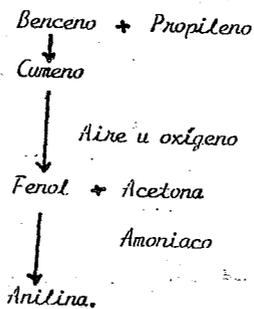
Fig. 1. Producción Mundial De Colorantes.

Contraste de las dos rutas:

Proceso clásico de nitrobenzeno



Proceso de amonólisis-ferol Halcon.



tan basadas en TDI (toluidin-diisocianato) y MDI (difenil-metano-diisocianato); el TDI no requiere anilina para su fabricación, pero la fabricación de MDI y sus derivados poliméricos (isocianato de polimetileno-poli-fenilo; PMPPI) funciona con una condensación de anilina formaldehído.



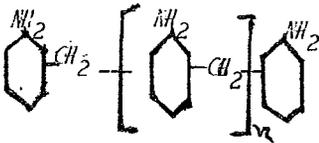
anilina-
formaldehído

difenilmetano-diamina.

El MDI, se obtiene por la reacción de difenilmetano-diamina con fosgeno.



alternativamente, el difenilmetano-diamina, puede condensar con anilina y formaldehído para formar poliaminas.



Polimetileno-poli(fenilamina).

La poliamina, PMPPI, reacciona con fosgeno para formar PMPPI, este compuesto tiene más ventajas que lo hacen preferible que el MDI y TDI, incluyendo mejor resistencia al calor y menor presión de vapor, el PMPPI es ampliamente usado en formulaciones de espumas de tipo rígido (alta resistencia); las espumas flexibles están basadas en isómeros de TDI e isómeros de MDI; las espumas rígidas tienen propiedades que hacen su uso atractivo:

- Excelente aislante térmico
- Excelentes propiedades mecánicas (resistencia, abrasión, peso ligero, etc.,)
- Buena resistencia al calor (más que las espumas flexibles)
- Buena absorción de energía (amortiguación del sonido)

—Facilidad de aplicación

—Trabajo reducido

Una formulación típica de una espuma rígida como las usadas como aislantes se muestra en la tabla 1.

| Peso en % | Compuesto |
|-----------|--------------------------------|
| 30-45 | Polióles de poliéter |
| 0-6 | Retardadores de flama |
| 45-50 | P M P I (No funcional 2.6-2.9) |
| 0.5-1.0 | Catalizadores |
| 0.1-1.0 | Surfactantes |
| 10-12 | Fluorocarbonos II |

Podemos estimar la contribución de la anilina en la producción de espumas flexibles basados en lo siguiente:

—El 30 % del mercado de espumas flexibles son del tipo de alta resistencia.

—El 30 % de isocianatos están contenidos en las espumas flexibles

—El 20 % de PMMPI están contenidos en los isocianatos.

—El 80 % del peso de PMMPI es contribuido por anilina.

Ruta Convencional para la Anilina.

Actualmente, casi toda la anilina producida en el mundo es obtenida por hidrogenación del nitrobenzeno en fase vapor. Pero la Halcon Internacional Co, ha explotado comercialmente otros procesos que usan fenol como materia prima. El problema más importante en la preparación de anilina se debe o se refiere a su separación de la carga reductora, éste problema es esencialmente de ingeniería química, el objeto del ingeniero es prevenir la separación mecánica continua de la anilina del agua, para recuperarla en forma de polvos finos de valor comercial.

La ruta de reducción convencional desarrollada por la Halcon, tiene dos grandes venta-

ias que suera los problemas de la baja producción y velocidad lenta de reacción, así como la recuperación del producto ya mencionado, la anilina y algunas *di*-fenilaminas se forman cuando el fenol y el amoníaco se calientan en solución a baja presión en presencia de un catalizador que puede ser $FeCl_3$, $Ni(OH)_2$ ó $Fel(OH)_2$. Cuando el amoníaco y el fenol u orto y para cresoles reaccionan en fase vapor sobre un catalizador de NiF_2 producen un 88 % de amina correspondiente, sin embargo éstas aminas se pueden obtener comúnmente por reducción de los nitrocompuestos, excepto en casos donde es difícil obtener el isómero nitro requerido.

El proceso convencional Halcon involucra dos etapas químicas principales: nitración del benceno usando mezclas de ácido e hidrogenación catalítica del nitrobenceno; después de la clara de nitración, el nitrobenceno crudo se separa del ácido remanente; el ácido se envía a la sección de recuperación para un uso subsecuente.

El nitrobenceno es hidrogenado en un reactor que contiene un lecho de catalizador fluidizado. La corriente del reactor se condensa en dos fases, es decir se forman dos fases; una orgánica en mayor parte de anilina y otra acuosa conteniendo agua y anilina. La fase orgánica se envía a la sección de destilación para separar la anilina del agua y los productos pesados. La anilina de la fase acuosa se recupera con nitrobenceno y se recircula al reactor.

El proceso Halcon para anilina, en resumen consta de las etapas principales siguientes:

1.- Amonólisis del fenol en fase vapor en un reactor catalítico

Entre los factores más importantes dentro de la amonólisis están la temperatura; un incremento en ésta, incrementa no solamente la solubilidad y la energía interna del compuesto que se está tratando, sino que también la presión parcial del amoníaco, por lo tanto la actividad del amoníaco acuoso, es una función de las presiones parciales y totales del amoníaco. Las posibilidades de reacción se incrementan en proporción a la temperatura, la presión parcial del agua en el amoníaco. Ésta última se incrementa a una velocidad más grande que en el incremento en la temperatura causado una hidrólisis.

Efecto de la concentración del amoníaco: Es necesario distinguir entre los términos *radio* de concentración de amoníaco y *radio* amoníaco: el número se refiere al factor de intensidad y

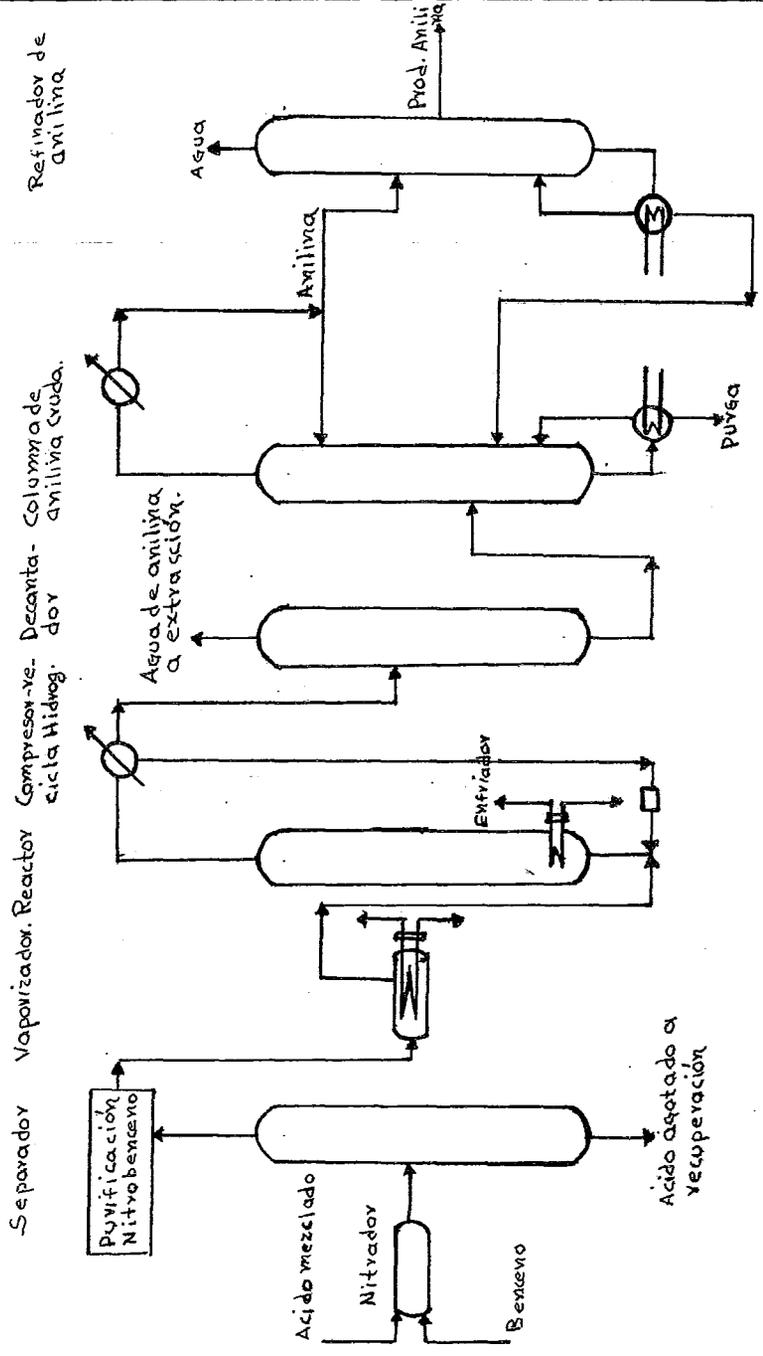
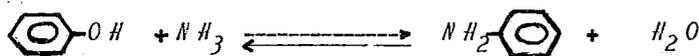


Diagrama De Flujo Del Proceso De Anilina.

el segundo a la capacidad del sistema; por otro lado no existe desventaja en usar un gran radio de amoníaco acuoso (25-30%), con respecto al compuesto tratado. Un incremento en este radio promueve la producción de una amina primaria de gran pureza o una amina secundaria.

Termodinámica de la amonólisis: el calor de reacción y los cambios de las condiciones normales de energía al ser examinados indican lo siguiente:

La amonólisis y la aminólisis en la fase gaseosa son generalmente exotérmicas, excepto en casos de hidrocarburos. La reacción del fenol con el amoníaco, es ligeramente exotérmica, en cambio la amonólisis de los hidrocarburos requieren de temperaturas que exceden los 400°C.



La reacción es reversible.

La producción de anilina se favorece por las altas cantidades de amoníaco en concentración para el fenol y temperaturas de reacción más bajas. Existe un segundo equilibrio entre el amoníaco, anilina y difenilamina, esta reacción es endotérmica y reversible y depende del radio NH_3 -fenol. Altas concentraciones de NH_3 , retardan la formación de difenilamina, por lo tanto aseguran una alta conversión. El calor de reacción es calculado en 2.4 Kcal por mol a las condiciones del reactor, ésta pequeña cantidad exotérmica permite el uso de un reactor adiabático empacado sin enfriamiento interno para altos radios de NH_3 -fenol resultando un bajo nivel de temperatura adiabática, necesario en un catalizador altamente reactivo para dar una conversión completa en un corto tiempo de residencia. La disociación de amoníaco a N_2 e H_2 limita la temperatura máxima económica práctica en el reactor. Es decir una recirculación de fenol supondría del mismo modo un reciclado considerable de producto anilina con el consecuente peligro de una disminución significativa de anilina.

Debido al hecho de que el catalizador opera a una temperatura relativamente baja, debido al hidrógeno naciente, se evita la disociación del NH_3 ; estos sistemas que contienen fenol tienden a ser altamente corrosivos a altas temperaturas, lo que implicaría el uso de equipo de materiales muy costosos. El aspecto más importante de los catalizadores son su acidez, su limitación en contenido de metal alcalino y su área de superficie.

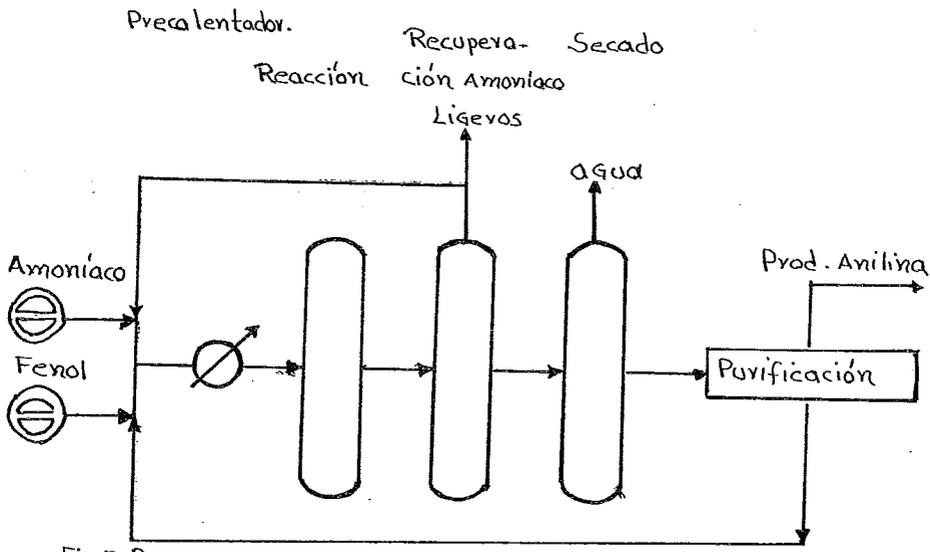
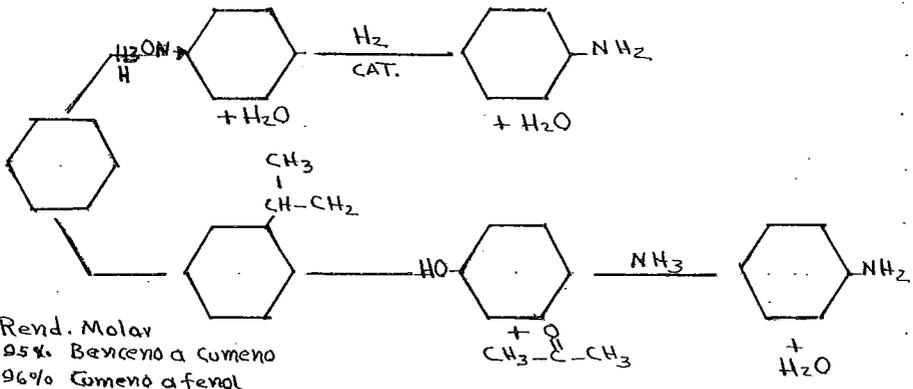


Fig 2. Proceso Haldor Simplificado



- Rend. Molar
- 95% Benceno a Cumeno
 - 96% Cumeno a Fenol
 - 99% Fenol a Anilina
 - 90% Benceno a Anilina
 - 95-98% Benceno a Nitrob.
 - 98% Nitrob. a Anilina

Rutas Comerciales Con Rend. Molar Aproximado Para La Anilina.

- 2.- Eliminación del exceso de NH_3 del producto del reactor y su reciclado a la alimentación vapor del reactor.
- 3.- Eliminación del agua de los productos del reactor.
- 4.- Separación de la anilina del fenol y el reciclado de éste último a la alimentación vapor del reactor.

En el desarrollo de este proceso se encontró que los catalizadores probados en su mayoría no resultaron económicos y además de corta vida. En los últimos años, los catalizadores tipo ácido de Lewis fueron perfeccionados por la Halcon, se hicieron de alúmina derivados de gel precipitada con un contenido de metal alcalino de menos del 1 % y con una área de superficie de $150\text{m}^2/\text{g}$; otros tipos de catalizadores contienen de 35-55 % en peso de Al otros consistentes de sílice-aluminio; alúmina-zirconio; alúmina-titanio; ácido fosfónico y óxido de tungsteno. Otra dificultad más para el desarrollo del proceso fué el hecho de que la anilina y el fenol forman un azeótropo, lo que implica la recirculación de cualquier cantidad de fenol no convertido.

En el diagrama de flujo simplificado, una mezcla de vapor de fenol-anilina de la etapa de purificación (azeótropo) son alimentadas al reactor, la vaporización y recalentamiento de la alimentación del reactor se hallan disponibles particularmente por la recuperación del calor de la corriente del producto del reactor y por la caldera, el reactor es de tipo adiabático con techo catalítico. La corriente del reactor es parcialmente condensada y las fracciones líquida-vapor son separadas. La fracción líquida contiene principalmente anilina y NH_3 disuelto, se alimenta a un desorbador. La fracción vapor (NH_3) se recicla al reactor por medio de un compresor; una parte del compresor descarga gas que contiene una cantidad de hidrógeno y nitrógeno equivalente al NH_3 disociado y son enviados a un sistema de purga, los fondos del desorbador de NH_3 son enviados a un tren de purificación para eliminar el agua; la purificación del producto anilino y la recuperación del fenol no convertido. La separación del fenol-anilina se efectúa a presión atmosférica limitando la deterioración del producto e incrementando su relativa volatilidad del fenol y de la anilina.

El producto vapor es enseguida alimentado a la columna de secado, eliminando el agua por la parte superior. La tercera etapa de purificación de la anilina es considerablemente más difícil debido a que la anilina y el fenol tienen casi siempre la misma curva de presión de vapor sin embargo la mezcla de anilina-fenol no son ideales como lo demuestra la formación de un azeótropo de un punto de ebullición máximo. A presión atmosférica éste punto está a 186°C y contiene 42 % de fenol. A pesar de la desviación negativa de la idealidad a presión atmosférica la separación siempre, por lo general no es práctica. Una sola columna puede producir anilina pura por sobrecalentamiento del producto. Halcon, determinó que la volatilidad es inexplicablemente una fuerte función de la temperatura, así la destilación se lleva a cabo hacia los 600 mm Hg de presión se puede alcanzar una separación económica y más aún si la composición de la alimentación es más rica en anilina que en fenol. Esto se logra cuando se usa alguno de los nuevos catalizadores, como ya se dijo una sola columna puede producir anilina pura como producto principal. Las pequeñas cantidades de azeótropo son retiradas varias veces de los platos del fondo de la columna y recirculadas al reactor; el fondo de la columna contiene difenilamina.

Pureza del producto.

La anilina derivada del fenol almacenada en una atmósfera de nitrógeno durante 500 hr, retuvo un color APHA mejor que el de 40 unidades de cobalto platinado, mientras que casi toda la anilina derivada del nitrobenzeno mostraron colores en un rango de 60-80. Cuando se calentó a 150°C durante 30 min. la anilina mostró colores en un rango de 100-300 unidades; mientras que la anilina del fenol permaneció abajo de las cien unidades.

El costo de inversión para la ruta del fenol es un cuarto del equivalente de la ruta de reducción del nitrobenzeno, sin embargo se prefieren ambos procesos; el proceso Halcon opera con gran éxito sin que exista la necesidad, como ya se mencionó de regenerar el catalizador.

Haciendo una selección entre las dos rutas, las principales variables son el costo de inversión, sobre todo en lo que se refiere al costo de HNO_3 y del H_2 para la ruta del nitrobenzeno; contra el costo del fenol y valor del subproducto acetona, la elección viene a ser bastante simple, en casos extremos para aquéllos que puedan asegurar un bajo costo de HNO_3 y viceversa.

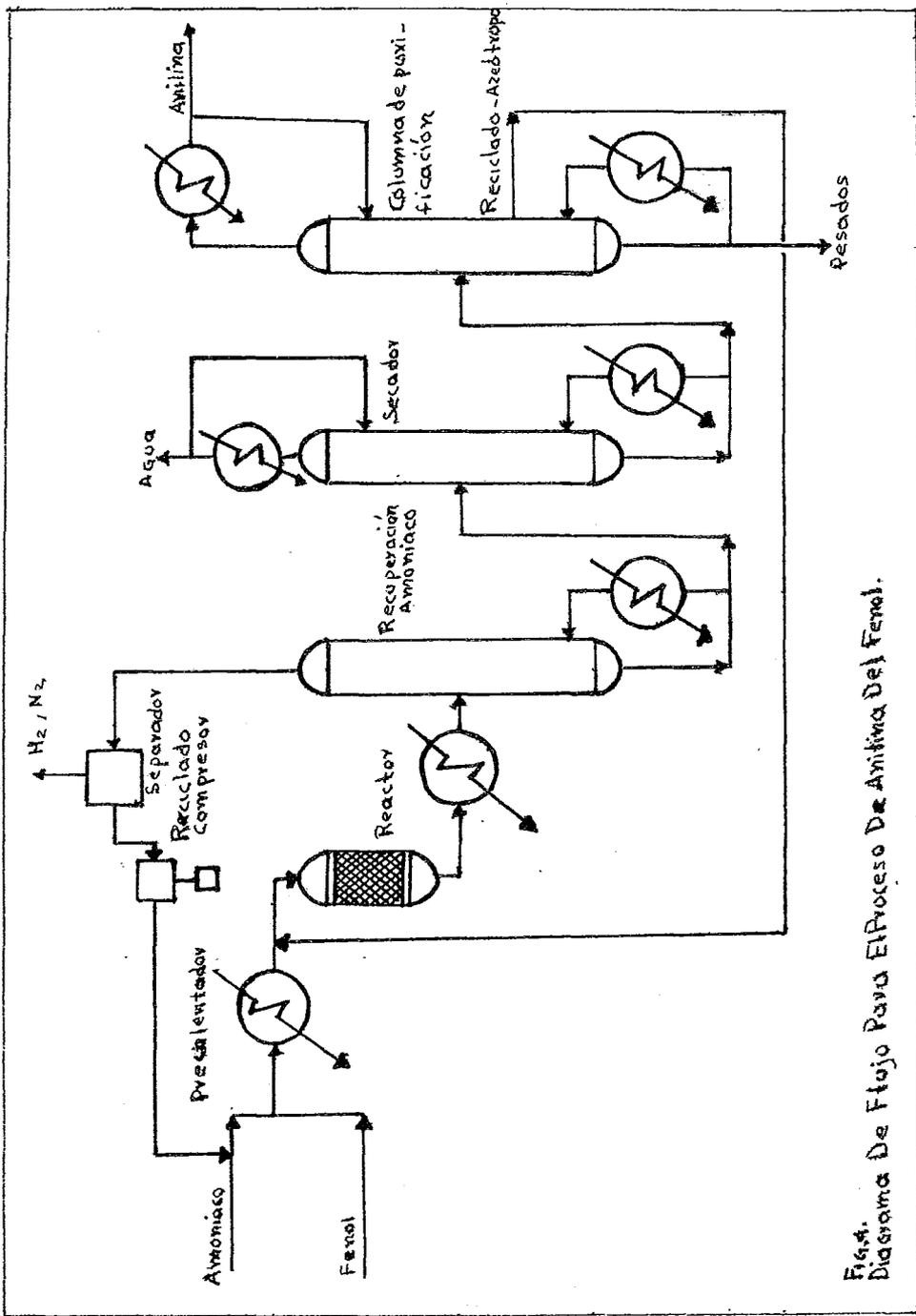


Fig.4. Diagrama De Flujo Para El Proceso De Anilina Del Fenol.

Descripción del proceso de fabricación de etilbenceno.

La descripción del proceso que nos interesa por su eficiencia y porque no trae problemas de contaminación del ambiente no utiliza los catalizadores ordinarios de Friedel Crafts, sino que utiliza otro diferente.

El etilbenceno ha sido fabricado en cantidades muy grandes en los últimos años, en una de las etapas de fabricación de hule sintético GR-S y para plásticos (40-100°C), la reacción es promovida por cloruro de hidrógeno metaleciendo condiciones anhidricas, en diagrama 1 se muestra un proceso continuo. Más del 99 % del benceno puro se bombea a una columna de secado azeotrópica de donde se retira el benceno con un contenido menor de 30 ppm de agua. Este benceno se mezcla con un catalizador complejo recirculado y un catalizador fresco ($AlCl_3$) anhidro, el cloruro de hidrógeno que sirve como promotor es quemado indirectamente del cloruro de etilo previamente mezclado con etileno, (90-95 % en mol de pureza/).

El catalizador complejo consiste de productos orgánicos pesados principalmente y de cloruro de aluminio anhidro separado como se muestra en el diagrama y reciclado después de mezclarse con el $AlCl_3$ fresco necesario, su composición aproximada es la siguiente:

| | | |
|--|-------|--------|
| $AlCl_3$ (combinado con hidrocarburos) | ----- | 26 % |
| $AlCl_3$ libre | ----- | 1.0 % |
| Hidrocarburos de alto peso molec. | ----- | 25.0 % |
| Benceno y etilbenceno | ----- | 46.0 % |

En la alquilación, el benceno se convierte a etilbenceno y polietilbencenos a 200 °F y a una presión levemente arriba de la presión atmosférica. Al igual que en una reacción exotérmica, el calor de reacción debe ser eliminado por evaporación o por enfriamiento. El alquilado crudo es separado del catalizador complejo, enfriado y lavado con agua primero y después con una solución de sosa cáustica. El producto crudo contiene de 40-45 % de benceno, de 15-20 % de polietilbenceno y una pequeña cantidad de atquitrán

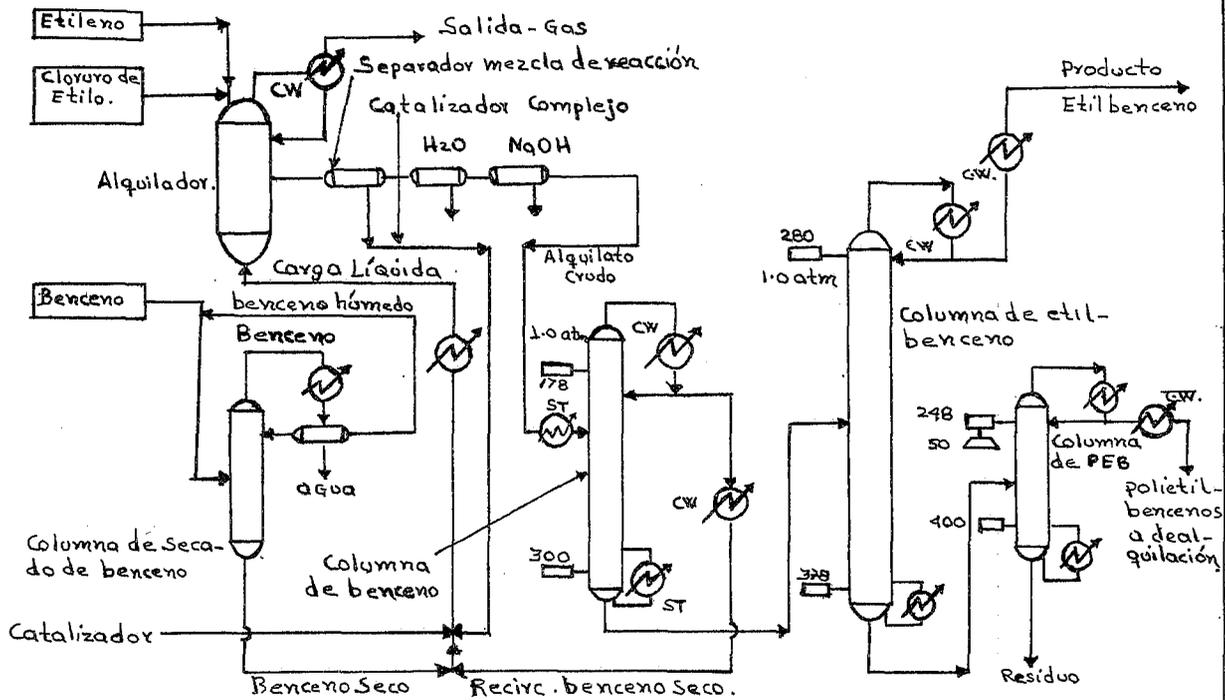


Diagrama Convencional De Flujo Continuo De Etilbenceno. (1).

Descripción del proceso de fabricación de etilbenceno.

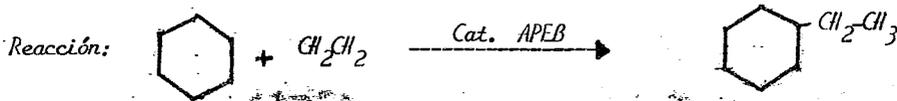
el resto viene siendo etilbenceno.

La separación se efectúa como se muestra en el diagrama, por un tren de columnas convencionales, con una tercera que opera a una presión de aproximadamente 50 mm Hg absolutas. Los polietilbencenos son cargados al alquilador-realquilador (usando $AlCl_3$ y exceso de benceno a una temperatura más alta y un radio de catalizador diferente.

Esta descripción se refiere a los procesos comúnmente usados; actualmente se ha desarrollado un proceso de alquilación catalítica que se aparta del tradicional tipo de catalizador Friedel-Crafts logrando varias mejoras significativas para la fabricación de etilbenceno.

Actualmente, es de uso comercial un proceso de fabricación de etilbenceno desarrollado por la unión de fuerzas, es decir de esfuerzos de la Mobil Oil Corp. y la Badger Co. Inc.

El proceso usa un catalizador sólido y no un catalizador de Friedel-Crafts para alquilar benceno con etileno.



Como podemos observar de la reacción, el producto principal es precisamente el producto requerido en nuestro proceso, claro existen pequeñas cantidades de subproductos, pero sus volúmenes son mínimos en relación al producto principal.

En contraste, todas las trayectorias comerciales de hoy en día, emplean catalizadores Friedel-Crafts para fabricar etilbenceno, más comúnmente, cloruro de aluminio en un sistema de mezcla de reacción en fase líquido-gas.

Existen considerables incentivos para que un proceso opere sobre un catalizador sólido y no sobre un catalizador de Friedel-Crafts, un proceso de este tipo evitaría el uso de material de gran resistencia a la corrosión para la construcción del equipo, evitaría los problemas de contaminación.

Y si adicionalmente, el proceso se efectuara en fase vapor y a una temperatura elevada, el calor de reacción sería más fácil de recuperarlo.

El proceso de Mobil-Badger consigue todos estos beneficios, se usa una técnica de lecho fijo característico de un catalizador sólido.

El diagrama de flujo del proceso (fig. 2) incluye dos secciones principales; una sección de reacción ó alquilación y una sección de recuperación del producto.

Después del precalentamiento y vaporización, el benceno fresco se recicla y combina con una corriente aromática de alquitos con etileno fresco; ésta mezcla se alimenta al reactor de alquilación que contiene al catalizador APEB. La sección de alquilación puede tener dos o más reactores, uno, en el cual se puede estar regenerando y otro en el cual pueden permanecer, mientras los otros pueden estar en circulación.

La reacción tiene lugar arriba de los 700°F y a 200-400 psi, y a una alta velocidad espacio de etileno. El ratio de aromáticos a etileno en la alimentación decrece en un rango de 5-20 mol/mol. La producción y selectividad se compara a aquéllas existentes en las plantas comerciales.

El dien de destilación en el sistema de recuperación del producto, primero elimina el benceno que no reaccionó de la corriente del reactor para ser retroalimentado al reactor de alquilación. La conversión del etileno es esencialmente del 100%, cualquier cantidad de etileno no convertido o gases de parafinas ligeras son purgadas del sistema para ser usados como gases combustibles.

El producto benceno libre es separado del producto final, etilbenceno, apropiado para la fabricación de estireno. Por último se separa dentro de la corriente de aromáticos de alquilo los residuos y se reciclan a la sección de alquilación. Todas las corrientes de aromáticos de alquilo contienen los productos no selectivos que se reciclan al sistema de equilibrio. Las cantidades residuales menores del 2% en peso de la alimentación total alimentada son purgadas del sistema al igual que los gases y también sirve como combustible.

La regeneración del catalizador tiene lugar usando mezclas de aire-nitrógeno con

un contenido de oxígeno controlado que previene una excesiva elevación de la temperatura. El reciclado de gases de regeneración con producción de aire, es posible técnicamente, pero requiere de un capital adicional ligero. El periodo del ciclo entre las regeneraciones se lleva varias semanas y altas velocidades de espacio-etileno y mucho más grande en condiciones más difíciles de operación.

Desarrollo del Proceso: Como es de esperarse, del equilibrio termodinámico, la producción de dietilbenceno se incrementa al mismo tiempo que el ratio de benceno-etileno decrece. A 750°F y 260 psi, la producción de dietilbenceno asciende de 0.78 % en peso a un 5.50 % en peso, así como el ratio molar decrece desde 10.0 a 3.0. Una tendencia similar, aunque no bien definida ocurre con otros subproductos que tienen punto de ebullición entre etilbenceno y el dietilbenceno.

La elección del ratio benceno-etileno depende de la economía relativa del reciclado de benceno o dietilbenceno comparado con una operación que emplea catalizadores de tiempo de ciclos más cortos en las regeneraciones, decreciendo de esta manera el ratio. Sobre un rango de temperatura interna de $650-875^{\circ}\text{F}$, se muestra una reducción definitiva en la formación de etilbenceno; pero este nivel decae a los 850°F . También parece haber una reducción en los subproductos de $650-875^{\circ}\text{F}$, de lo que podemos concluir que la temperatura tiene un efecto importante en el tiempo de ciclo del catalizador, que es evidente por la alta velocidad ya varias veces observada mientras se operó en las plantas piloto a $650-750^{\circ}\text{F}$; basados en los estudios de procesos efectuados a estas temperaturas, se descubrió que el rango óptimo de producción es precisamente $750-850^{\circ}\text{F}$.

La regenerabilidad del catalizador también se demostró, un catalizador fue regenerado 14 veces sin que por ello perdiera su selectividad o actividad.

Segunda Fase: En esta fase de la planta piloto de Mobil-Badger, se demostró que el periodo de vida del catalizador de aproximadamente dos semanas para la ruptura del etileno, las selectividades del producto son similares a las obtenidas anteriormente y la recuperación es completa en la regeneración. También se previó que la transalquilación de dietilbenceno pueda ser completada simultáneamente con la alquilación a temperatu-

nas de 800-850°F que reduciría el reciclado de dietilbenceno. Estas pruebas demostraron que la producción total mínima comercial podría ser de 98 %: nuevamente se confirmó la regenerabilidad del catalizador, así como la capacidad de reciclar a niveles estacionarios los productos no selectivos con puntos de ebullición entre los del etilbenceno y dietilbenceno.

Eficiencia de energía: La alta temperatura de la fase vapor de alquilación se combina con la eficiencia de diseño de la columna de destilación que permite recuperar el 95 % del calor neto producido en el proceso y el calor de reacción además una útil y baja corriente de presión media. Se descarta una pequeña cantidad de calor para el agua de enfriamiento. Por otro lado el calentador del proceso requiere gas o aceite combustible, que pueden ser suplidos por las purgas de gas y los residuos producidos en el proceso.

Diseño Simple.

Se obtiene un nivel de eficiencia de energía muy alto porque el diseño del proceso es muy simple, mucho más que para un proceso común de Friedel-Crafts, la acción catalítica es verdaderamente heterógena, el catalizador no abandona el reactor lo que provoca que la corriente pueda ir directamente a la columna de destilación sin que el catalizador sea retirado o reciclado. La reacción y destilación son necesariamente altamente integradas, hechos que no constituyen problemas operacionales. El catalizador no requiere preparación o pretratamiento, la reacción ocurre inmediatamente que se agrega etileno al benceno a la temperatura de reacción.

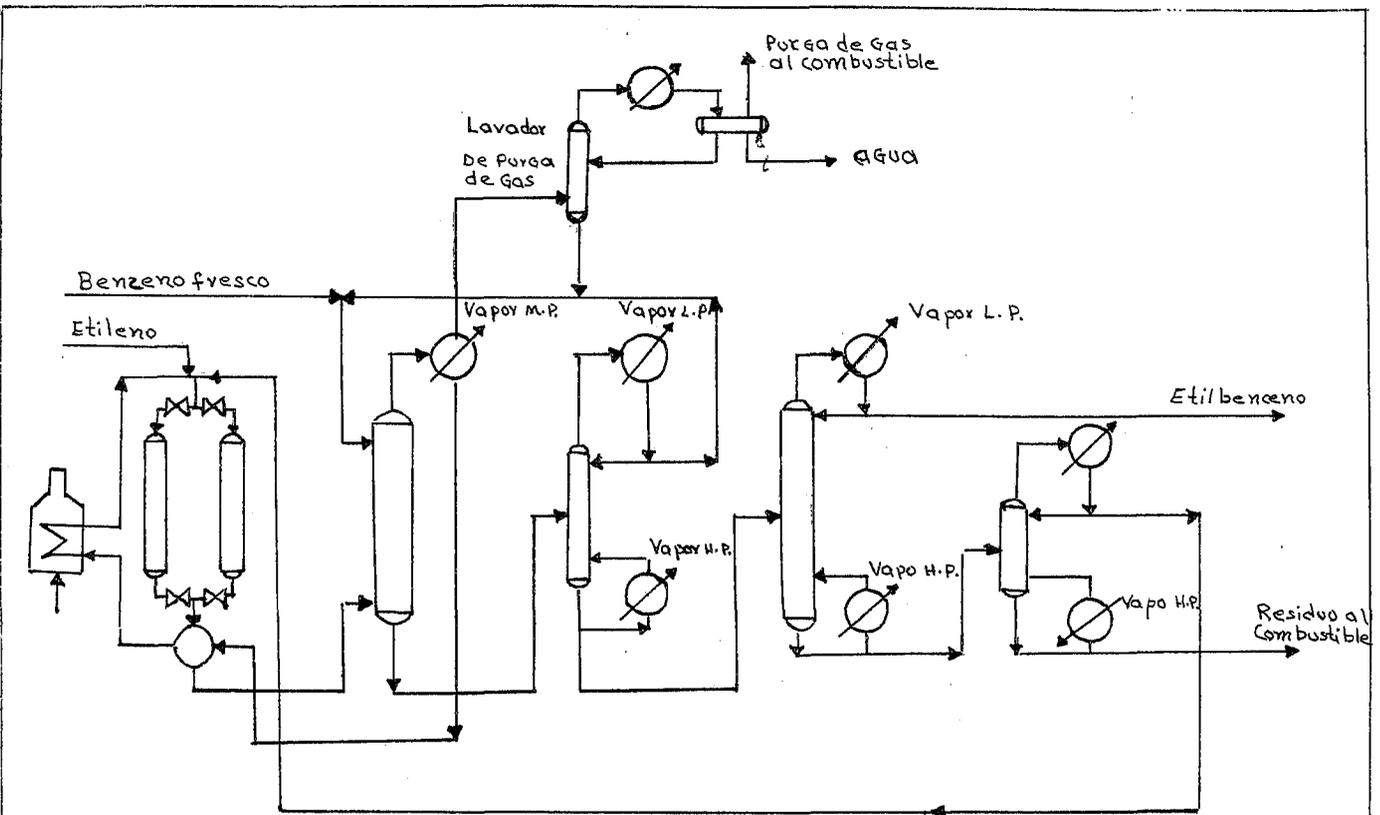
La planta total ocupa aproximadamente dos tercios partes del área de una unidad de un proceso convencional.

Catalizador.

El catalizador es sumamente productivo y tiene una larga vida de servicio, no presenta riesgos o problemas de desperdicio, es ambientalmente inerte y no necesita manejo especial.

Por consiguiente, el catalizador no introduce sustancias corrosivas, toda la unidad del proceso puede ser hecha de acero al carbón, excepto en el equipo donde las temperaturas de diseño sean elevadas, se usa acero con un bajo contenido en cromo, el costo de mantenimiento es relativamente bajo comparado con otros procesos y el capital de inversión menor del 2 % en promedio, por año.

Como ya se dijo ; las corrientes del proceso no requieren tratamiento en cuanto se refiere a los problemas de contaminación, solamente las corrientes purgadas poseen residuos pesados , pero éstos son usados como combustibles. La reducción de área reduce también el costo del agua, ya sólo hay un pequeño consumo de agua de enfriamiento en el flujo de la torre. La evaluación del proceso etilbenzeno de Mobil-Badger con un número de conjuntos diferentes de utilidad indican costos de operación de \$0.3 - \$0.5/lb de etilbenzeno producido. El capital de inversión para el proceso es menor que para los procesos competitivos. Por último el costo de abatimiento de la contaminación ya está incluido.



Calentador. Reactores. Pre fraccionadores. Columna de recuperación de benceno. Columna de recuperación de etil. benceno. Columna de recuperación de dietilbenceno. Diagrama De Flujo Del proceso De Etilbenceno Mobil-Badger. Residuo al Combustible

Descripción del proceso de fabricación de polietileno de alta densidad en fase gas.

Generalidades: Los polietilenos son materiales menos colonizados, prácticamente insabonados y sin olor, son los más inertes y estables de los polímeros, son prácticamente insolubles en todos los solventes a temperaturas ordinarias, son resistentes a los ácidos y álcalis, pero sí son atacados por ácidos concentrados oxidantes.

Las propiedades básicas del polietileno, tales como la cristalinidad, rigidez, temperatura de ablandamiento y resistencia a la tensión que se intensifica al incrementarse la densidad; su elasticidad y resistencia al impacto muestran una variación inversa con su densidad; sin embargo se debe tomar en cuenta que estas propiedades dependen también del cambio de longitud de la molécula.

Todos los polietilenos tienen la fórmula empírica $(C_2H_4)_n$ y la determinación de sus pesos moleculares los clasifican como verdaderos polímeros. Los polietilenos tienen diferencias marcadas que los hacen de gran importancia en cuanto a su estructura. Los polietilenos comerciales tienen un rango de cristalinidad de 40-95 %, los polietilenos de nuestro proceso tienen la más alta densidad, aproximadamente la unidad, en contraste con los polietilenos flexibles que tienen una densidad de 0.91-0.94 y los rígidos de 0.94-0.97.

El etileno, que es la materia prima para su fabricación debe ser de una gran pureza, para no afectar el curso de la reacción y las propiedades de los polímeros obtenidos. A pesar de que existen muchos procesos, actualmente la producción industrial del polietileno está basada solamente en la polimerización del etileno. Los productos de estos procesos incluyen líquidos, grasas, ceras blandas y curas así como termoplásticos sólidos. La polimerización del etileno se lleva a cabo a una presión relativamente baja (100-500 psi). Los catalizadores hasta ahora usados para estos procesos contienen de 2-3 % de óxido de cromo ó sílice-álumina variando la temperatura de reacción de 90-180°C. En operaciones de lecho fijo, el etileno puro y los vapores del solvente (usualmente un hidrocarburo) son pasados a reflujo sobre la fase líquida del le-

cho del catalizador. Los procesos de polimerización en un lecho fijo, usando un catalizador pseudoreducido, la presión se mantiene entre 800 - 1000 psi y la temperatura a más de 200°C.

La polimerización en fase gaseosa del polietileno de alta densidad asegura un ahorro en el costo de inversión del 15 % y un 10 % en costos de operación comparados con los procesos que operan en fase líquida; esta nueva tecnología desarrollada por la Union Carbide Corp. ha comprobado en sus plantas estos hechos.

Una de las características principales de este proceso es una nueva serie de catalizadores conteniendo soporte de cromo. Los compuestos del catalizador permiten una producción totalmente comercial de polímeros de polietileno de alta densidad permitiendo que la polimerización se efectúe en fase gaseosa. La productividad de aproximadamente 600 000 lb de polímero/ por libra de cromo metálico en el catalizador, elimina la necesidad de retirar el catalizador y purificación del producto, porque la formación de polímeros de bajo peso molecular es leve y la eliminación de las ceras se hace innecesario.

Los catalizadores soportados se preparan mediante la sedimentación de compuestos de cromo específicos, sílice deshidratada u otros soportes con el uso opcional de varios tipos de modificadores (agentes reductores), la selección de compuestos de cromo, soportes y agentes modificadores usados en el proceso permiten la preparación de una gran variedad de catalizadores capaces de producir un amplio rango de productos.

Las ventajas adicionales se deben principalmente a la reducción en el equipo de procesamiento, no solamente los costos de operación e inversión son más bajos, sino que el control y mantenimiento son más fáciles y reducidos. La capacidad de diseño de la unidad es flexible. Este proceso es también ecológicamente ventajoso: las corrientes sólidas consistentes en forma accidental de resinas, las ceras de bajo peso molecular no es necesario filtrarlas, no hay corrientes líquidas y las corrientes gaseosas son incendiadas fácilmente. Por todo lo aquí expresado, este proceso es por todos lados más eco-

nómico que el proceso de fase líquida al mismo tiempo que como ya se dijo disminuye enormemente el grave problema de la contaminación ambiental que tanto nos preocupa actualmente..

Lecho Fluido.

El etileno gaseoso purificado y el catalizador en forma de polvos secos se alimentan continuamente al lecho del reactor, se agrega también el comonomero para modificar la densidad del producto; se agrega también hidrógeno para controlar el peso molecular. La selección del catalizador específico también juega un papel importante en la determinación de las propiedades del producto.

La presión de la reacción es nominalmente de 270 psi y la temperatura se controla entre 85 y 100°C., dependiendo del producto que se desee obtener. La circulación del gas cumple el múltiple propósito de fluidizar el lecho de crecimiento granular del polímero supliendo ventajosamente al monómero de la reacción y suministra además un medio de eliminación del calor. Después de pasar a través de la zona de reacción, la velocidad de circulación del gas se reduce en la sección expandida del reactor para permitir el desacoplamiento de las partículas.

Antes de pasar a los enfriadores de aire, el gas circulante va a un tubo múltiple tipo ciclón para asegurar la eliminación completa de los polvos, los sólidos eliminados en esta etapa opcional son combinados con el producto del reactor.

Las pelusas de polietileno son eliminadas intermitentemente del reactor a través de una cámara de gas de seguridad equipada con válvulas subsecuentes. Solamente el gas etileno acompaña al producto pelusas de polietileno durante la descarga. Esto representa un 5 % del etileno alimentado al reactor; la cuarta o quinta parte de esta pérdida (4 % de alimentación) se usa para la producción de polietileno de baja densidad, sin embargo puede ser recomprimida y regresada al reactor mediante otros equipos auxiliares.

El 1 % neto de la pérdida es el resultado del etileno que escapa por los intersticios de los polvos así como de su transporte neumático del tanque de descarga del producto.

Una purga de gas inerte en la base del tanque de purga del producto, previene la mezcla del etileno con el aire usado para el transporte de la resina al almacén o al moldeo. El producto del reactor es transportado neumáticamente con facilidad.

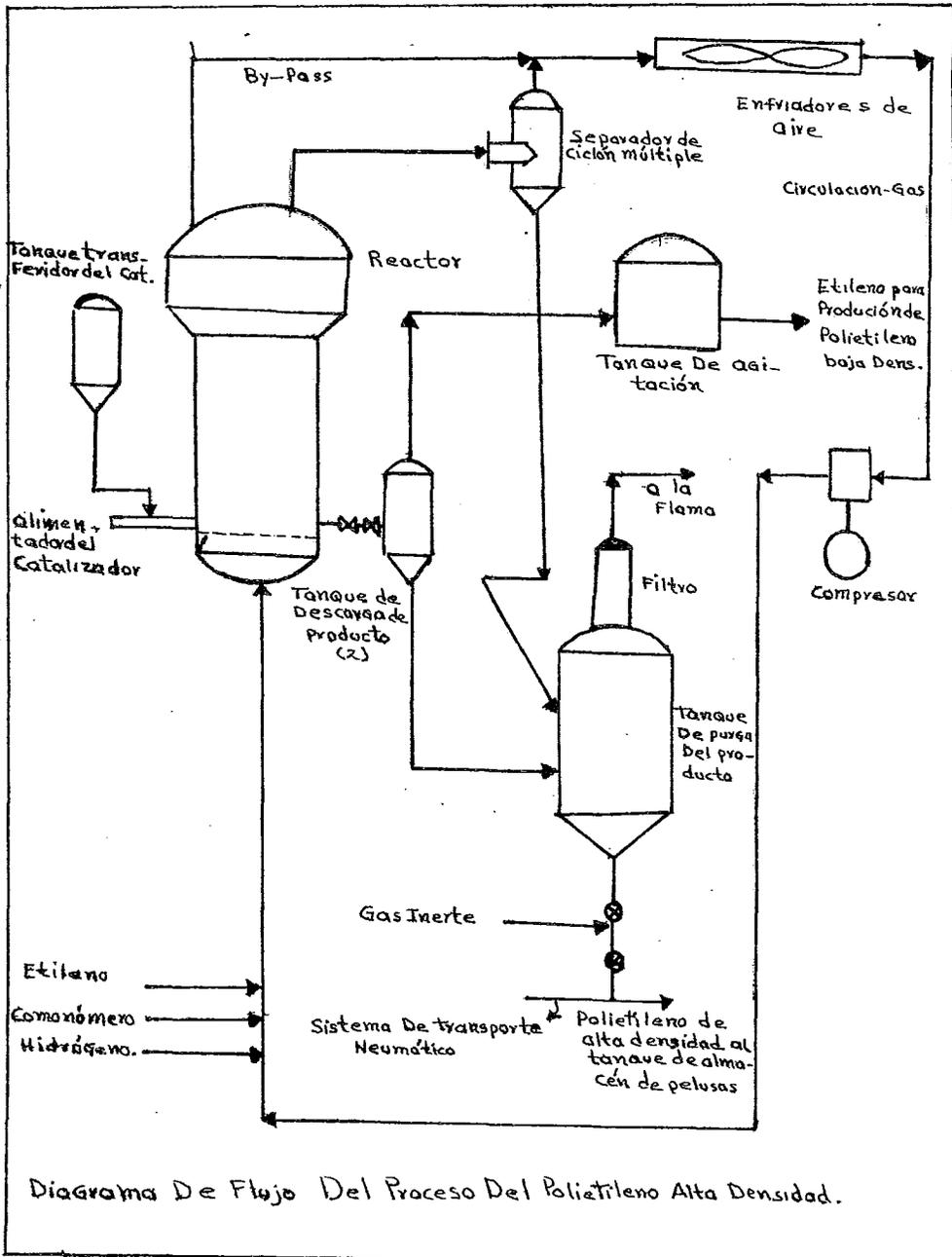
El rango de los parámetros del proceso, así como los datos del proceso se dan en las tablas correspondientes.

Capacidad del proceso: tabla 1

| Propiedad | Métodos de prueba | Resultados. |
|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Densidad | ASTM D 11505 | 0.94, 0.966 g/cm ³ |
| Punto de fusión | ASTM D 1238 | 0.150g (10 min) |
| Distribución de peso molecular | Cromatografía (permeación de gel) | |
| Mw/Mn | | 4-30 |

Datos del proceso: Tabla 2

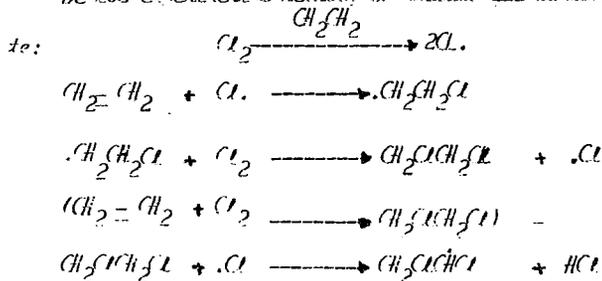
| | | | |
|------------------------------------|--------------|--|------|
| Materia prima (por lb de polímero) | | Nitrógeno F ₂ ³ (std) | 0.12 |
| Etileno, lb | 1.017 | Gas inerte, baja pureza, F ₂ ³ (std) | 1.3 |
| Hidrógeno, lb | 0.0003 | | |
| Propileno, lb/lb de copolímero | 0.02 | | |
| 1-buteno, lb/lb de copolímero | 0.02 | | |
| Material del catalizador (%) | 0.001-0.002 | | |
| Utilidades (por lb de polímero) | | | |
| Vapor | Despreciable | | |
| Electricidad Kw | 0.20 | | |
| H ₂ O de enfriamiento | Despreciable | | |

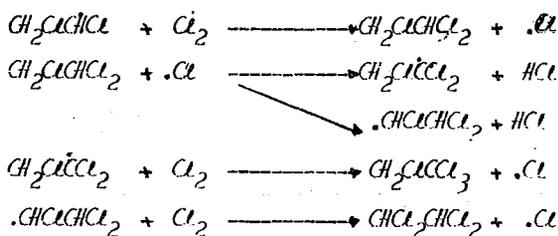


Descripción del proceso de fabricación de tricloro y pentacloroetileno.

El tricloroetileno es comúnmente producido del acetileno por un proceso simple, pero caro debido al alto costo del acetileno. Muy recientemente, la industria petroquímica ha desarrollado un proceso para producir tricloroetileno de etileno de bajo costo, lo que implica el uso del etileno en lugar de acetileno como materia prima. Existen dos métodos para producir tricloroetileno del etileno; uno es la cloración ó cloración catalítica de 1,2-dicloroetano; el otro es la oxiclación del etileno o EDC a alta temperatura aunque ocasiona serios problemas en el material del reactor y la velocidad de combustión del etileno es muy alta. Por otro lado, el pentacloroetileno es comúnmente producido con tetracloruro de carbono del propileno o del 1,2-dicloropropano. Comparando los dos métodos complicados de arriba, nuestro nuevo método involucra la producción directa de tetracloroetano y pentacloroetano del etileno usando su acción catalítica. Al mismo tiempo Leiche y Jackson y LePage y Riding sugirieron métodos similares, aun los productos y algunos detalles del proceso son diferentes. Nuestro método consta de dos procesos (fig. 1). La cloración del etileno está precedida del cracking térmico del etileno es convertido a etanos clorados en ausencia de luz y catalizador tales como $FeCl_3$. Las mezclas de 1,1; 1,2; 1,1,2,2-tetracloroetanos y pentacloroetanos son dehidroclorados a tricloroetileno y pentacloroetileno como productos finales. El radio de producción de tricloro y pentacloroetileno es variable sobre un amplio rango.

De los experimentos hechos, se presume que el mecanismo de reacción es el siguiente:





Primero el radical cloro se forma en presencia de etileno, y entonces la cloración consecutiva tiene lugar radicalmente, mientras se está efectuando la formación de EDC del etileno tiene lugar el mecanismo iónico.

Proceso comercial.

El proceso comercial de cloración y cracking térmico se muestran en el diagrama de flujo (fig. 2), el gas cloro comprimido es disuelto en el medio de reacción e introducido al fondo del reactor con gas etileno. El ratio molar de cloro-etileno se ajusta para un ratio de producto dado. La reacción tiene lugar a los 100-130°C y a una presión de 8 atmósferas. Para la eliminación del calor de reacción; el medio de reacción es recítilado al enfriador externo. La conversión del cloro es de casi el 100% y los rangos de conversión del etileno de 95-98 % mediante el mecanismo estructural. El cloruro de hidrógeno escapado del reactor se usa para la oxiclорación del etileno. Después de la cloración, la mezcla de reacción se pasa a través de una columna flash y de un desorbedor, siendo eliminado el cloruro de hidrógeno. Entonces, la mezcla de reacción es fraccionada.

El EDC y triclорoetileno son reciclados de la parte superior de la columna al reactor. Desde aquí obtenemos productos crudos, los cuales contienen tetracloroetano y pentacloroetano y una pequeña cantidad de hexacloroetano.

La mezcla de tetracloroetano y pentacloroetano son introducidas al fraccionador térmico de tipo monotubular y son convertidos a triclорoetileno y venclорoetileno. El cracking térmico tiene lugar a 450°C y a 9 atm. Los subproductos no deseados, dímeros

de tricloroetileno son menores de 0,3 % en peso. El reactor no necesita ser limpiado cuando menos en un período de tres meses debido a que la formación de carbón del cracking es muy pequeña. El tetra y pentacloroetanos que no reaccionaron son recuperados y reciclados al fraccionador. Los productos crudos se pasan a través de un proceso de purificación, que consiste principalmente de columnas fraccionantes, en donde son purificados los productos, obteniéndose gran calidad en los productos.

Calidad de productos.

El tricloroetileno y percloroetileno obtenidos son estabilizados mediante la adición de una pequeña cantidad de aminas alifáticas, fenoles y/o epóxidos. La pureza de cada uno de los productos es mayor del 99,8 % y de gran calidad.

Economía. El proceso es bastante económico. La tabla muestra los consumos de materias primas y consumo de utilidades para una planta con una capacidad de 2600 ton. m /mes de tricloroetileno y 400 ton. m /mes de percloroetileno.

Materias primas y consumos de utilidades.

Base : Por 1000 Kg de producto : tricloroetileno: 862 Kg
percloroetileno. 138 Kg

Materias primas

| | |
|--------------|---------|
| --Etileno | 220 Kg |
| --Cloro | 1720 Kg |
| --Reactivos | |
| --HCl (100%) | 530 Kg |

Utilidades

| | |
|--|------------------------------|
| --Vapor (Kg/cm ² std) | 2400 Kg |
| --Vapor (2 Kg/cm ² std) | 2100 Kg |
| --H ₂ O de enfriamiento (32°C) | 30 m ³ |
| --H ₂ O caliente para el proceso (20°C) | 25 m ³ |
| --Aceite combustible | 35 Kg |
| --Refrigeración (-30°C) | 43x 10 ³ Kcal |
| --Electricidad | 200 kWh |
| --Nitrogeno | 65 m ³ (a c.n.) |

Conclusiones.

Las principales características de este método son las siguientes:

- 1.- *Bajo capital de inversión*
- 2.- *buenos problemas de operación*
- 3.- *Alto rendimiento y excelente calidad.*
- 4.- *Rancho de producción variable de tricloroetileno a percloroetileno.*
- 5.- *Fácil combinación de este proceso con el proceso de oxiclorigación y / o el proceso de metil-cloroformo.*

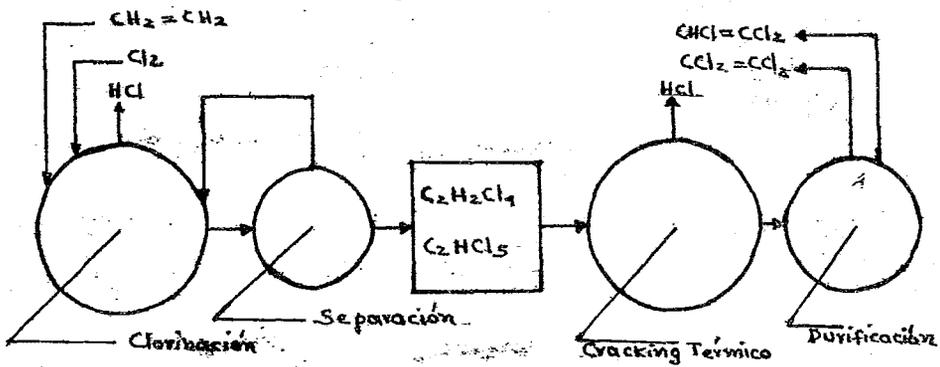


Fig. 1. Diagrama Esquemático.

- 1.- Absorbedor.
- 2.- Clorinador.
- 3.- Columna Flash
- 4.- Desorbedor
- 5.- Columna de Recirc.

- 6.- Fraccionador.
- 7.-
- 8.- Columna de H.B.P.
- 9.- Columna de Recup.
- 10.- Neutralizador

- 11.- Columna de L.B.P.
- 12.- Columna de tricloro. etileno.
- 13.- Columna de M.B.P.
- 14.- Columna de "Per".

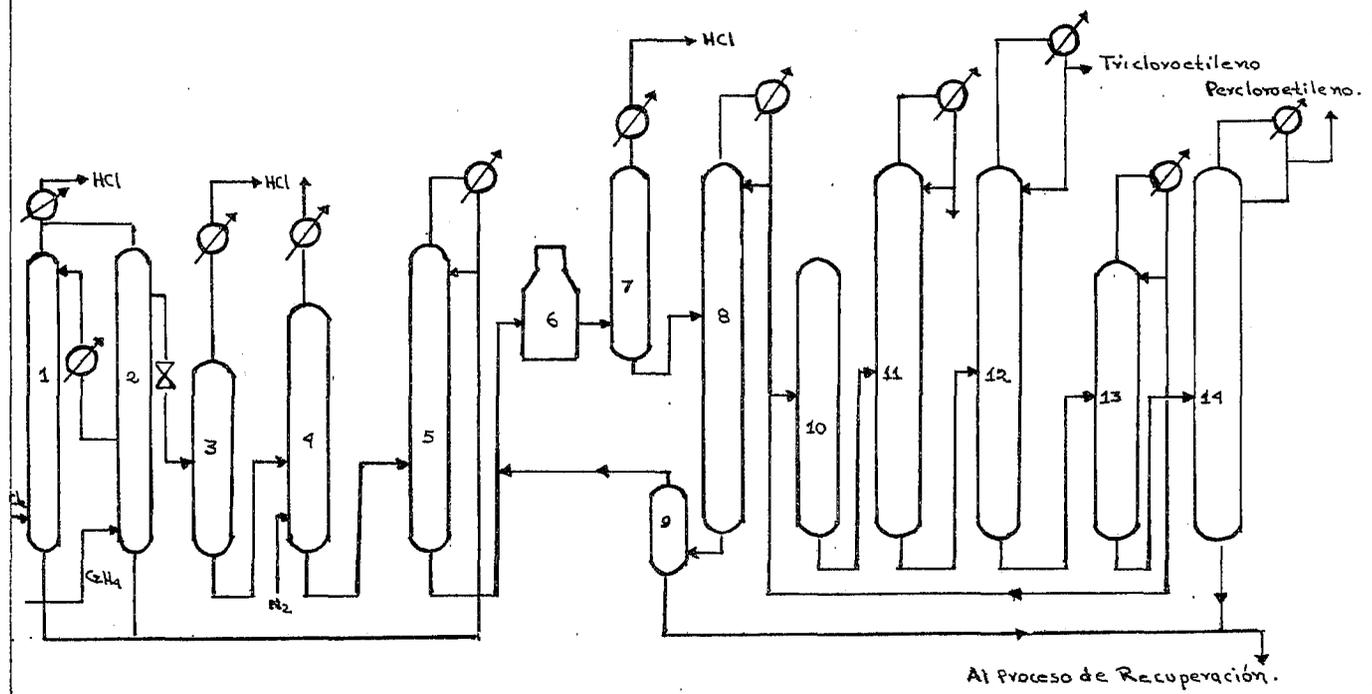


Diagrama De Flujo Del Proceso Comercial.

Descripción del proceso de fabricación de Glicerina.

La glicerina puede ser producida por un número de diferentes métodos, entre los cuales los siguientes son los más importantes; (1) saponificación de glicéridos (aceites o grasas) para producir jabón, (2) la recuperación de glicerina de la hidrólisis o de la fraccionación de grasas o aceites para producir ácidos grasos y (3) la clorinación e hidrólisis del propileno y otras reacciones de hidrocarburos petroquímicos. Los procesos 1 y 2 son bajos en costos de producción. En la recuperación de la glicerina de plantas de jabón los requerimientos de energía están más relacionados con el consumo de calor involucrado en las unidades de operación de evaporación y destilación, también se puede ver que los requerimientos de vapor son bajos.

Los procedimientos de la desintegración de glicerina sintética y natural son los siguientes:

Glicerina de agua fresca del hidrolizaton.

Evaporación (efecto múltiple) por concentración

Purificación con sedimentación

Destilación al vacío de vapor

Condensación parcial

Decoloración

Filtración o purificación por intercambio de ión

Glicerina del petróleo.

Purificación de propileno

Clorinación de cloruro de ailo

Purificación y destilación

Clorinación con HOCl

Hidrólisis para glicerina

Destilación.

Prácticamente toda la glicerina natural que se produce actualmente, es un coproduc-

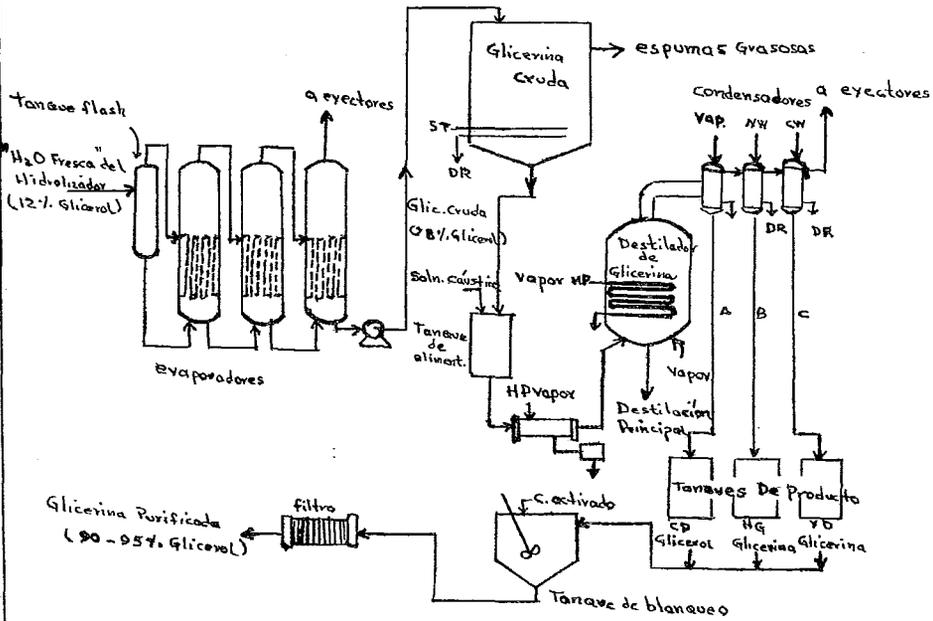
to de hidrólisis directa de tripticéridos de ácidos y grasas naturales y aceites. La glicerina producida por hidrólisis sigue las siguientes etapas del proceso:

La hidrólisis se lleva a cabo en un reactor continuo a temperaturas y presiones elevadas con un catalizador. El agua fluye a contracorriente para el ácido graso y existe glicerol de la fase grasosa, el agua fresca de la columna de hidrólisis contiene aproximadamente 12 % de glicerol; la evaporación del agua fresca del hidrolizador es una operación mucho más fácil comparada con la evaporación de jabón frío de la lejía de la glicerina en el hervidor del proceso. El alto contenido de sal en la lejía de la glicerina requiere frecuentemente cerrar los evaporadores para eliminar las sales cristalizadas. La glicerina del hidrolizador contiene una cantidad nula de sal por lo que es rápidamente concentrada. El agua fresca es alimentada a un evaporador de triple efecto como lo muestra el diagrama de flujo; donde la concentración se incrementa de 12 % a 75 u 80 % de glicerol. Generalmente no se requiere de calor adicional para completar la reacción, después de la concentración del agua fresca, los crudos se mantienen durante 48 horas a elevadas temperaturas para reducir las impurezas grasas que pudieran interferir en los procesos subsecuentes. Los crudos enviados al hidrolizador contienen aproximadamente 78 % de glicerol, 0.2 % de ácidos grasos totales y 22 % de H₂O. Los crudos son destilados al vacío (60 mm Hg) y aproximadamente a 400°F. Se adiciona una pequeña cantidad de sosa cáustica a la alimentación para saponificar las impurezas de grasas.

La glicerina destilada se condensa en 3 etapas a temperaturas decrecientes. La primera etapa rinde la glicerina más pura, 99 % de glicerol con un punto de fusión específico; los grados de calidad más bajos se coleccionan en el segundo y tercer condensador.

La purificación final de la glicerina es acompañada por una filtración o por intercambio de ión mediante un blanqueo con carbono.

Los procesos de fabricación de la glicerina del propileno de los debutarizadores de la industria del petróleo han sido investigados muy asiduamente. En este proceso el propileno es clorado a 510°C y a 1 atm de presión para producir cloruro de alilo en segundo lugar y cantidades mayores del 85 % del técnico; se forman cloruros de vinilo y al



HG = alta densidad

YD = destilado amarillo

Diagrama de flujo para la fabricación de la glicerina mediante la hidrólisis de "agua fresca".

gomas olefinas sustituidas.

Ahora bien, el nuevo proceso de glicerina que aquí nos ocupa utiliza como materia prima alcohol alílico y ácido peracético. Este nuevo proceso de glicerina sintética se caracteriza por su bajo costo de operación y de capital de inversión así como por su alto rendimiento y coproducción de ácido acético.

Los procesos industriales de glicerina sintética son los siguientes:

- 1.- El proceso de cloruro alílico
- 2.- El proceso de la acroleína
- 3.- El proceso de reducción, y
- 4.- El proceso ácido, vía ácido peracético.

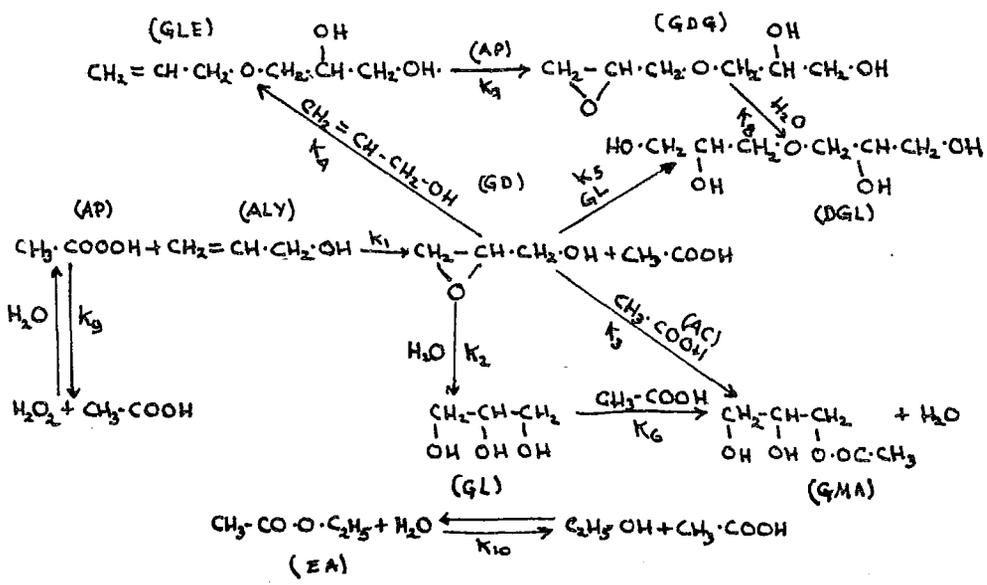
Todos estos procesos usan propileno, a excepción del proceso de reducción, como materia prima principal. El proceso de cloruro de alilo o proceso ácido (conocido como el proceso limpio, porque no usa cualquier cloruro) fue establecido por Iaiel y FIK. Este proceso se caracteriza por un alto rendimiento de glicerina debido a la epoxidación del alcohol alílico con ácido peracético y la hidratación de glucidol en la reacción de la columna de destilación en ausencia de catalizador. Un coproducto de este proceso es ácido acético muy puro. El proceso es económico y ambientalmente aceptable comparados con los procesos de cloruro de alilo. Los estudios del proceso comenzaron desde 1966 y la primera planta comercial con capacidad de 12000 ton/año de glicerina y 30 000 ton/año de ácido acético se construyó en 1969 y ha estado operando exitosamente.

De la figura 2 podemos observar que los nuevos procesos de la glicerina constan de cuatro etapas.

- Un proceso de ácido peracético
- Un proceso de óxido de propileno
- Un proceso de alcohol alílico, y
- Un proceso de glicerina.

La coproducción de ácido acético es dos veces y media mayor que la de la glicerina.

Esquema de la reacción.



ácido peracético.

La producción de ácido peracético se obtiene mediante la oxidación en fase líquida de acetaldehído con aire; esta tecnología es introducida básicamente por Wacker y ha sido comercializada por D'áicel.

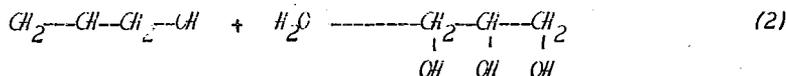
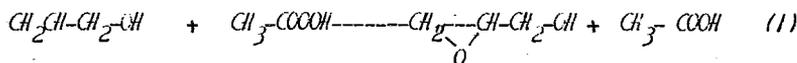
alcohol alílico.

Se obtiene por medio de la isomerización del óxido de propileno. Introducida por Praxair.

Óxido de propileno.

Se obtiene por la epoxidación del propileno con ácido peracético en un reactor en fase gaseosa.

En el cuarto proceso, la glicerina se produce por la epoxidación del alcohol alílico con ácido peracético (reacción 1) y la hidrólisis del glucidol producido (reacción 2)



Mediante la reacción del sistema de destilación se obtiene un alto rendimiento de glicerina.

Sistema de reacción de destilación: reacción en fase líquida.

Generalmente el ácido peracético se obtiene industrialmente en una solución baja de carboxilatos alifáticos, tales como acetato de etilo y acetato de metilo incluyendo una pequeña cantidad de ácido acético debido a su inestabilidad.

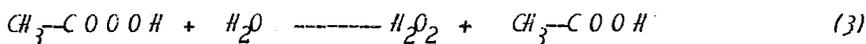
ácido peracético acuoso/destilación de acetato de etilo.

Para prevenir la hidrólisis del acetato de etilo, se hizo una prueba para hacer ácido peracético acuoso por destilación azeotrópica de acetato de etilo con agua, la cual reaccionaría con alcohol alílico. En una columna de 25 platos operada a una presi-

ón en la corona de 150 mm Hg y a una temperatura de fondo de 50°C; se encontró que la solución acuosa de ácido peracético recuperada de los fondos tenía de 10-15 % de peróxido de hidrógeno, el cual es menos reactivo para la epoxidación en ausencia de catalizador, además la producción de peróxido de hidrógeno resultante constituye una pérdida de ácido peracético y glicerina en el rendimiento basado en ácido peracético y que decrece inevitablemente.

Sistema de reacción de destilación.

La formación de peróxido de hidrógeno durante la destilación descrita es el resultado de la reacción abajo descrita y que se debe a un contacto relativamente grande de tiempo de ácido peracético concentrado con agua.



Por otro lado se encontró también, que la reacción deseada (1) ocurre sustancialmente más rápido que la reacción (3), (ver la tabla 1), de lo que podemos concluir que la formación de peróxido de hidrógeno puede ser evitada, si la destilación azeotrópica se forma en presencia de alcohol alílico. Esto permitiría al ácido reaccionar selectivamente con alcohol alílico evitando un contacto prolongado con el agua.

Cinética de la reacción.

El ácido peracético en etil-acetato y alcohol alílico se hicieron reaccionar en tres matraces a 40, 40 y 60 °C. El radio molar para alcohol alílico y para ácido peracético se fijó en 1.2 por adición de 30 moles de agua por mol de ácido peracético. Todos estos datos se encuentran resumidos en la tabla (2). De los datos cinéticos de esta tabla, se pueden calcular los radios de velocidades de reacción para producir glucidol y peróxido de hidrógeno a diferentes temperaturas bajo los radios molares iniciales de ácido peracético, alcohol alílico y agua de 1:1 . 1:4 (tabla 1). En esta tabla se muestra que la velocidad de producción de glucidol es mucho más rápida que la

de peróxido de hidrógeno y produce un alto rendimiento de glicerina.

De estos datos cinéticos se encuentra también que un radio molar más grande de agua produce mayor cantidad de glicerina. Con estos datos cinéticos se puede también estimar el alcance de la reacción y la composición líquida en cada etapa en la columna de destilación.

Proceso comercial.

El diagrama de flujo del proceso comercial para la producción de glicerina mediante la reacción de alcohol alílico y ácido peracético se muestra en la figura correspondiente.

El ácido peracético en acetato de etilo es alimentado en la sección media del reactor y el alcohol alílico es alimentado a unos pocos platos abajo de la sección media de la columna de destilación; mientras que un exceso molar de 10-50 de agua con respecto al ácido peracético es alimentado en el interior de la parte superior. La presión en la corona del reactor se controla entre 100-150 mm Hg para mantener entre 50 y 70°C la temperatura en la zona de reacción. El acetato de etilo sobrecalentado es reciclado al proceso de producción de ácido peracético y el producto de reacción recuperado del cambiador es alimentado al reactor de hidratación para completar la reacción de hidrólisis del glucidol que no reaccionó.

El producto del reactor de hidratación contiene principalmente glicerina, ácido acético, agua y alcohol alílico no reaccionado y son alimentados a la columna de productos finales ligeros para separar el alcohol alílico sobrecalentado. Los productos del fondo son alimentados a la columna de extracción para extraer el ácido acético con un solvente. Se podría obtener glicerina pura por purificación de la solución acuosa de glicerina a través de la columna de deshidratación, los productos pesados así como los ligeros de las columnas correspondientes en las columnas de purificación en serie, el ácido acético pero podría también ser obtenido mediante la purificación del extracto a través de la columna de destilación, los ligeros y pesados finales de las columnas.

Conclusión : Las principales características de este proceso son: la baja inversión de capital de producción , alto rendimiento con una excelente calidad del producto y la coproducción provechosa de ácido acético.

Tabla 1--Valores calculados de la constante de velocidad a temperaturas variables y comparación de las velocidades de reacción.

| Constantes de velocidad calculadas | | | | | | | |
|------------------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|----------------|
| Temp. °C | K ₁ | K ₂ | K ₃ | K ₄ | K ₅ | K ₆ | K ₇ |
| | Kg/mol.hr | Kg/mol.hr | Kg/mol.hr | Kg/mol.hr | Kg/mol.hr | Kg/mol.hr | Kg/mol.hr |
| 50 | 2.2501 | 1.773x10 ⁻² | 4.75x10 ⁻³ | 5.007x10 ⁻³ | 5.47x10 ⁻² | 1.16x10 ⁻⁴ | 1.778 |
| 60 | 4.6113 | 3.97x10 ⁻² | 1.24x10 ⁻² | 1.51x10 ⁻² | 1.26x10 | 3.197x10 ⁻⁴ | 2.8667 |
| 70 | 9.063 | 8.501x10 ⁻² | 3.09x10 ⁻² | 4.282x10 ⁻² | 2.784x10 | 8.29x10 ⁻⁴ | 6.6243 |

| Temp. °C | constantes de velocidad calculadas. | | | Veloc. de reacción r_1 y r_2 calculadas a condiciones típicas. | | |
|-------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------|--|------------------------|-----------|
| | K ₈ | K ₉ | K ₁₀ | r_1 | r_2 | r_1/r_2 |
| | Kg/mol.hr | Kg/mol.hr | Kg/mol.hr. | | | |
| 50 | 8.356x10 ⁻³ | 2.236x10 ⁻³ | 1.343x10 ⁻⁴ | 3.1890 | 9.81x10 ⁻² | 32.51 |
| 60 | 1.852x10 ⁻² | 4.154x10 ⁻³ | 2.392x10 ⁻⁴ | 6.5355 | 1.823x10 ⁻¹ | 35.85 |
| 70 | 3.918x10 ⁻² | 7.442x10 ⁻³ | 4.118x10 ⁻⁴ | 1.2845x10 | 3.26x10 ⁻¹ | 39.34 |

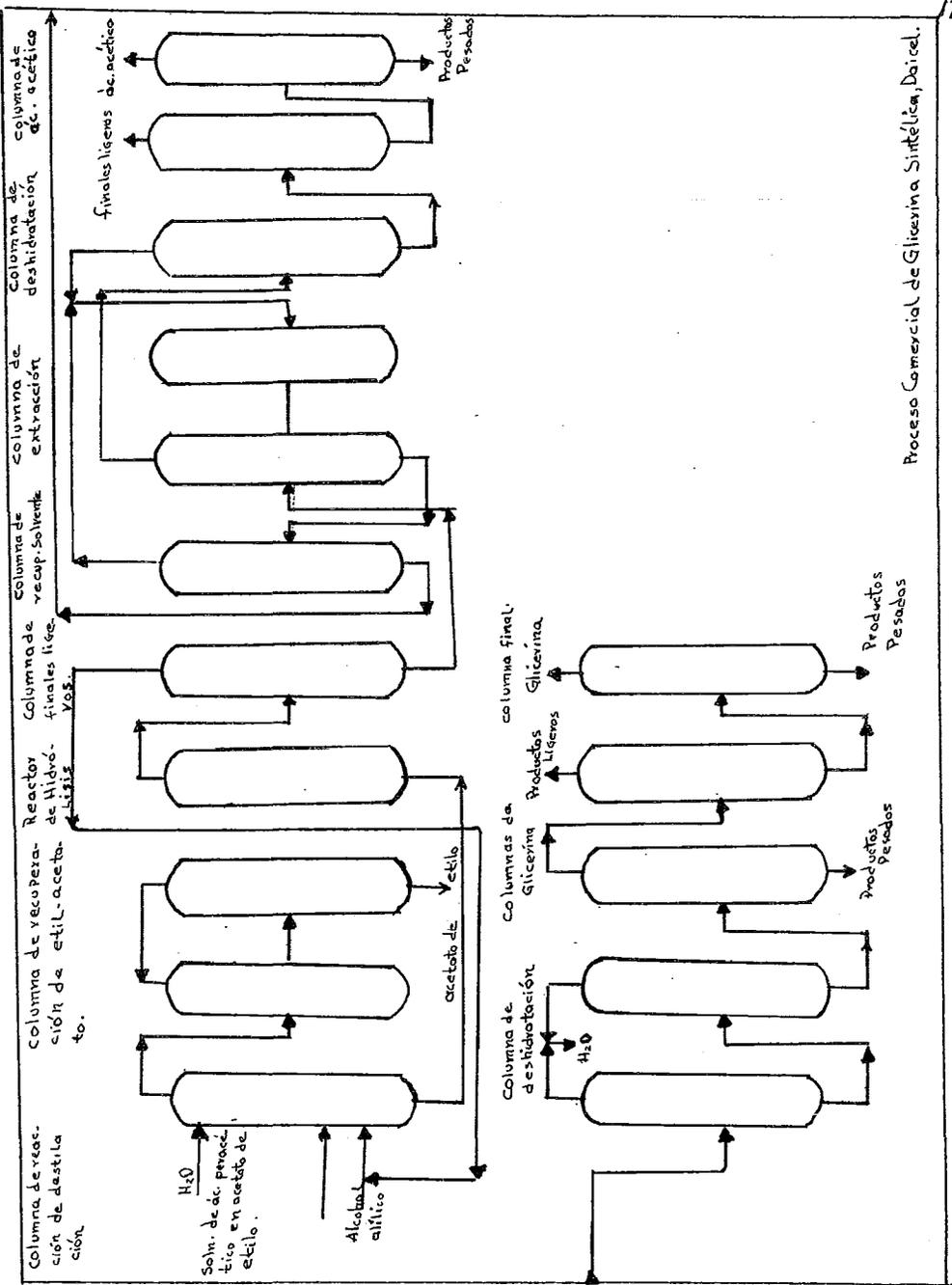
H₂O / ác. peracético = 30 (radio molar), Alc, al. / ác. perac. = 1.1 (radio molar)

Tabla # 2-- Datos cinéticos.

| Etapas de reacción. | Ecuación de veloc. de reacción | Energía de activación E, Kcal/mol | Factor de frecuencia A. |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| 1 | $r_1 = K_1 C_A^2 C_{ALY}$ | 15.327 | 5.357x10 ¹⁰ |
| 2 | $r_2 = K_2 C_{GD} C_{H_2O}$ | 17.42 | 8.356x10 ⁹ |

Continúa la tabla # 2

| | | | |
|----|---|---------|------------------------|
| 3 | $n_3 = K_3 C_{GD} C_{AY}$ | 20.600 | 4.2×10^{11} |
| 4 | $n_4 = K_4 C_{GD} C_{ALY}$ | 23.605 | 4.796×10^{13} |
| 5 | $n_5 = K_5 C_{GD} C_{GL}$ | 17.898 | 7.168×10^{10} |
| 6 | $n_6 = K_6 C_{GL} C_{AC}$ | 21.620 | 5.032×10^{10} |
| 7 | $n_7 = K_7 C_{GLE} C_{AP}$ | 19.000 | 8.6×10^{12} |
| 8 | $n_8 = K_8 C_{GGL} C_{H_2O}$ | 17.000 | 2.7×10^9 |
| 9 | $n_9 = K_9 C_{AP}^2 C_{H_2O}$ | 3.32100 | 2.028×10^6 |
| 10 | $n_{10} = K_{10} C_{EA} C_{H_2O} C_{AP+AC}$ | 12.320 | 2.946×10^4 |

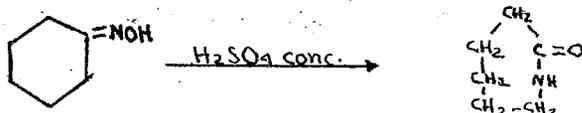


Proceso Comercial de Glicerina Sintética, Daicel.

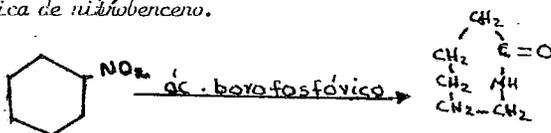
Descripción del proceso de fabricación de Caprolactama.

Generalidades.

El monómero cíclico, caprolactama, es el representante de un producto de destilación. La caprolactama es producida por transposición de Beckmann de la oxima ciclohexanona.



o por reducción catalítica de nitrobenceno.



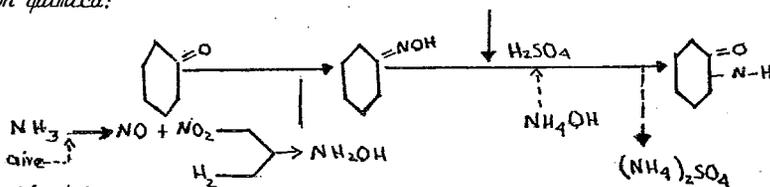
La caprolactama es purificada por destilación. La composición de esta lactama es la misma que en la del polímero final. Así en un caso ideal, la reacción de polimerización, es de tipo de adición y no involucra eliminación de un producto. Existen varios procedimientos comerciales satisfactorios para producir policaprolactamas (nylon-6). En uno de los métodos el ácido *E*-aminocaproico se usa como catalizador. La caprolactama líquida con 1-5% de catalizador es calentada a presión atmosférica a 240-280°C por un espacio de 6-8 horas, el recipiente es envuelto con vapor NO_2 para permitir la oxidación; en el equilibrio el polímero contiene aproximadamente el 10% de la caprolactama que no reaccionó, el uso de una pequeña cantidad de un ácido monofuncional contribuye a estabilizar el peso molecular.

La caprolactama fundida, el catalizador y estabilizador son separados en la parte superior del reactor para ser calentado a 250-260°C por un cambiador de calor que se mantiene a presión atmosférica. El producto pasa lentamente por debajo a través de los platos perforados de la columna donde se lleva a cabo la polimerización para ser continuamente arrastrados del fondo y distribuidos a las máquinas de hilar. Este producto contiene 10% del monómero y la fibra final debe ser extraída para eliminar el monómero.

Este método hace uso de un catalizador metálico, alcalino bajo condiciones anhidras. La caprolactama líquida polimeriza muy rápidamente en presencia de un catalizador de Na ó Li; la velocidad de reacción en este caso sugiere una verdadera polimerización de adición, aunque no se conoce el mecanismo. El punto de fusión de la caprolactama es de 215°C; sus filamentos se pueden usar como polvos de moldeo. En Alemania este tipo de nylon producido se llama perlon.

Ahora bien a pesar de que existen varios procesos para obtener caprolactama, el proceso que aquí nos interesa es una ruta con un bajo contenido de sulfatos, a partir de ciclohexanona como materia prima principal, amoníaco e hidrógeno.

Reacción química:



Descripción del proceso.

La hidroxilamina es producida en una reacción de contacto gas-líquido de iones nitrato y gas hidrógeno en presencia de un catalizador de metal noble.

La reacción básica es la reducción del ión nitrato de acuerdo a la siguiente reacción: $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ en presencia de un ácido amoniacal.

La hidroxilamina formada reacciona con ciclohexanona para en presencia de un solvente orgánico a un pH relativamente bajo. La conversión de la ciclohexanona en esta etapa es de aproximadamente 98%. La ciclohexanona que no reaccionó se convierte en una etapa subsecuente a un pH elevado, obteniéndose una conversión del 100%.

La oxima ciclohexanona es separada del solvente por destilación y bombeada a una unidad disuelta para ello; en donde se mezcla con oleum ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$), la oxima ciclohexanona adquiere la configuración de caprolactama.

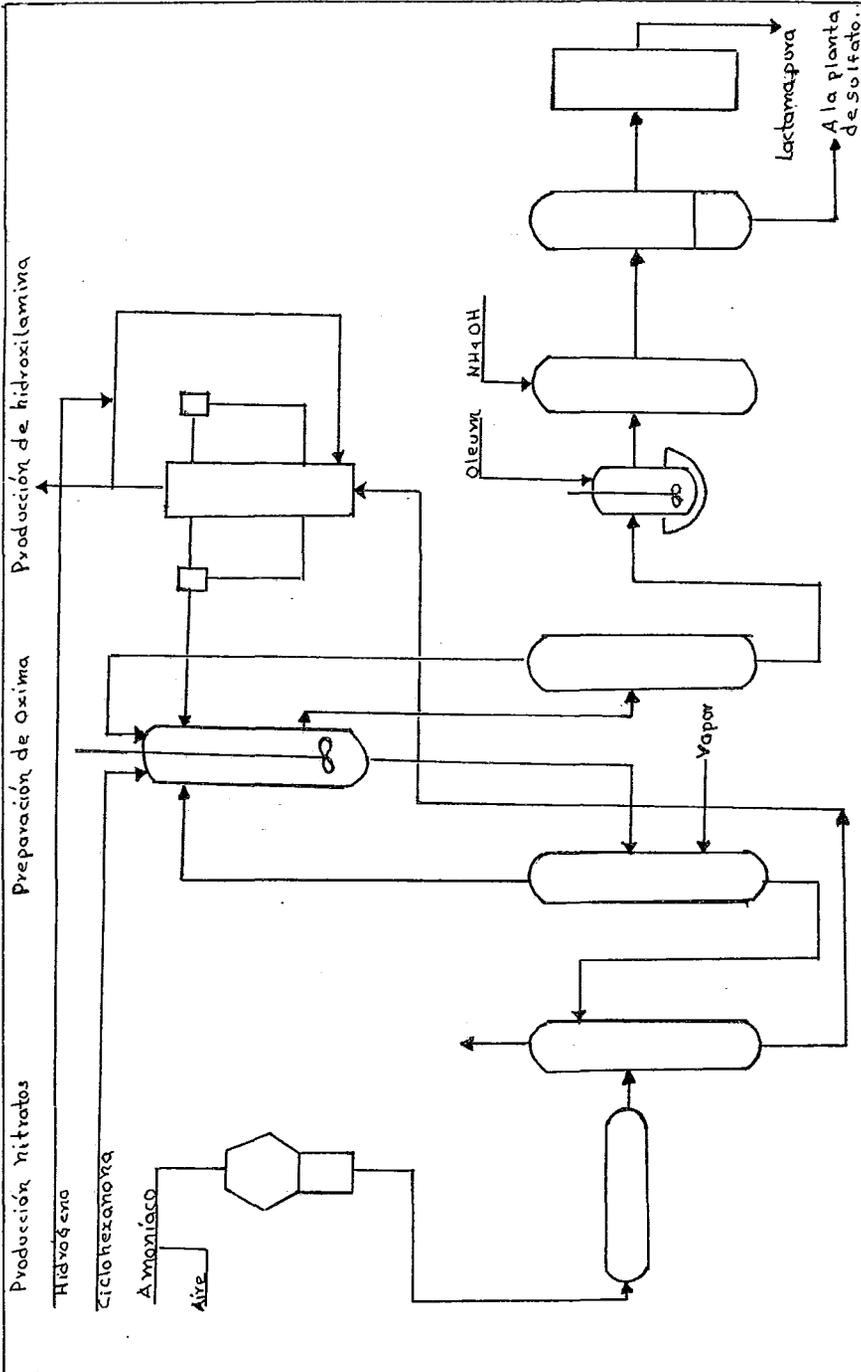
La nueva disposición de la mezcla es subsecuentemente neutralizada con ácido ní-

trico acuoso (HNO_3), después se sedimenta la solución de caprolactama y se decanta en una solución de sulfato de amonio, la cual más tarde puede ser procesada para obtener cristales de gran calidad.

Consumo de materia prima para la producción de caprolactama.

| | |
|--|---------------------|
| --Ciclohexanona | 905 Kg |
| --Amoniaco | 805 Kg |
| -- H_2SO_4 100 % | 1368 Kg |
| --Gas hidrógeno | 96 Kg |
| --Vapor | 6600 Kg |
| --Potencia (la compresión del hidrógeno no está incluida). | 224 KWh |
| --Agua de enfriamiento | 1100 m ³ |
| --B.F.W | 2500 Kg |
| --Catalización | \$ 7 |
| --Reactivos | \$ 2.50 |
| --Sulfato de amonio | 1850 Kg |

Base: 1000 Kg de caprolactama.



Preparación Solvente-Oxima. Purificación

Diagrama De Flujo Del Proceso De Caprolactama.

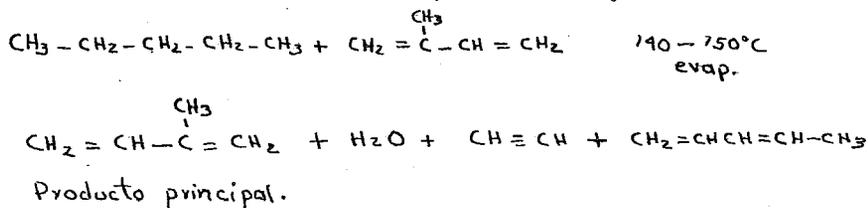
Descripción del proceso para la obtención de isopreno.

Existen varias rutas de procesos para la obtención del isopreno que pueden competir comercialmente, entre los más importantes tenemos los siguientes:

- 1.- A partir del isopentano
- 2.- Del propileno
- 3.- Del isobutileno y H_2O
- 4.- Del acetileno y acetona.

El isopreno puede ser producido por la deshidrogenación del isopentano (1), en la misma planta usaria para producir butadieno, pero la presencia del subproducto piperileno, el cual no tiene gran demanda en el mercado hace que se requiera de una etapa de purificación muy costosa. El método que presenta Goodgear S-D a partir del propileno es un método potencialmente bajo, no obstante el método que aquí nos ocupa parte de la fracción de C_5 obtenida como subproducto en la fabricación de etileno.

Este proceso ha sido desarrollado y comercializado por una compañía japonesa y que permite a la fracción de C_5 obtenida por deshidratación producir isopentano e isoamile no también. La reacción involucrada en el proceso es la siguiente:



Como es de esperarse en la reacción podemos ver que aparte de nuestro producto principal tenemos cantidades relativas de dienos así como acetileno como subproductos, los cuales pueden ser reciclados a la base de critic e los productos de alto punto de ebullición.

Diagrama de flujo.

El proceso emplea dos etapas de purificación (destilación extractiva), ambas etapas usan dimetil-formamida como solvente, cada columna de destilación extractiva está seguida de un desorbedor como se muestra en el diagrama.

La alimentación de C_5 generalmente contiene de 10-20 % de isopreno. La misma alimentación entra en la primera columna extractiva después de haber sido sometida a evaporación (no mostrado en el diagrama). Ambos, pentanos y pentenos menos solubles en dimetil-formamida que el isopreno, son eliminados de la parte superior de la columna, parte de esta corriente se regresa a la columna en forma de reflujo, la columna opera en la parte superior entre 40-50°C aproximadamente.

Los dienos separados de C_5 y el acetileno formados son bombeados del fondo de la columna al primer desorbedor en donde son separados del solvente y enviados a la torre de alto punto de ebullición. Aquí los componentes más pesados que el isopreno son llevados al exterior del mismo modo que la corriente del fondo. Más tarde los destilados son alimentados a la segunda y última columna de destilación extractiva, en la cual las impurezas de dienos así como las de acetileno hasta ahora mezcladas con la corriente de isopreno son eliminadas. La segunda columna de destilación extractiva opera también aproximadamente a 40-50°C en su parte superior. La cantidad de solvente alimentada a la segunda columna es menor que la alimentada a la primera; el ratio de solvente respectivo a las velocidades de alimentación están entre 1:6 y 1:8.

El calor del solvente dimetil-formamida proveniente de ambos desorbedores es conocido u es efectivamente recuperado por medio de un intercambiador colocado en puntos de baja temperatura. Las corrientes usadas son reducidas. El solvente es recirculado directamente hacia atrás a la columna de extracción a excepción de una pequeña caída de corriente que está siendo continuamente eliminada por purificación.

La corriente de desecho del solvente purificado contiene materiales de alto punto de ebullición; aceite requitrado principalmente, así como materiales de bajo punto de ebullición; dienos, una pequeña cantidad de agua que originalmente estaba contenida en

la materia prima.

Finalmente, el grado de polimerización del monómero se obtiene de la torre de nuclificación de bajo punto de ebullición.

ventajas del proceso:

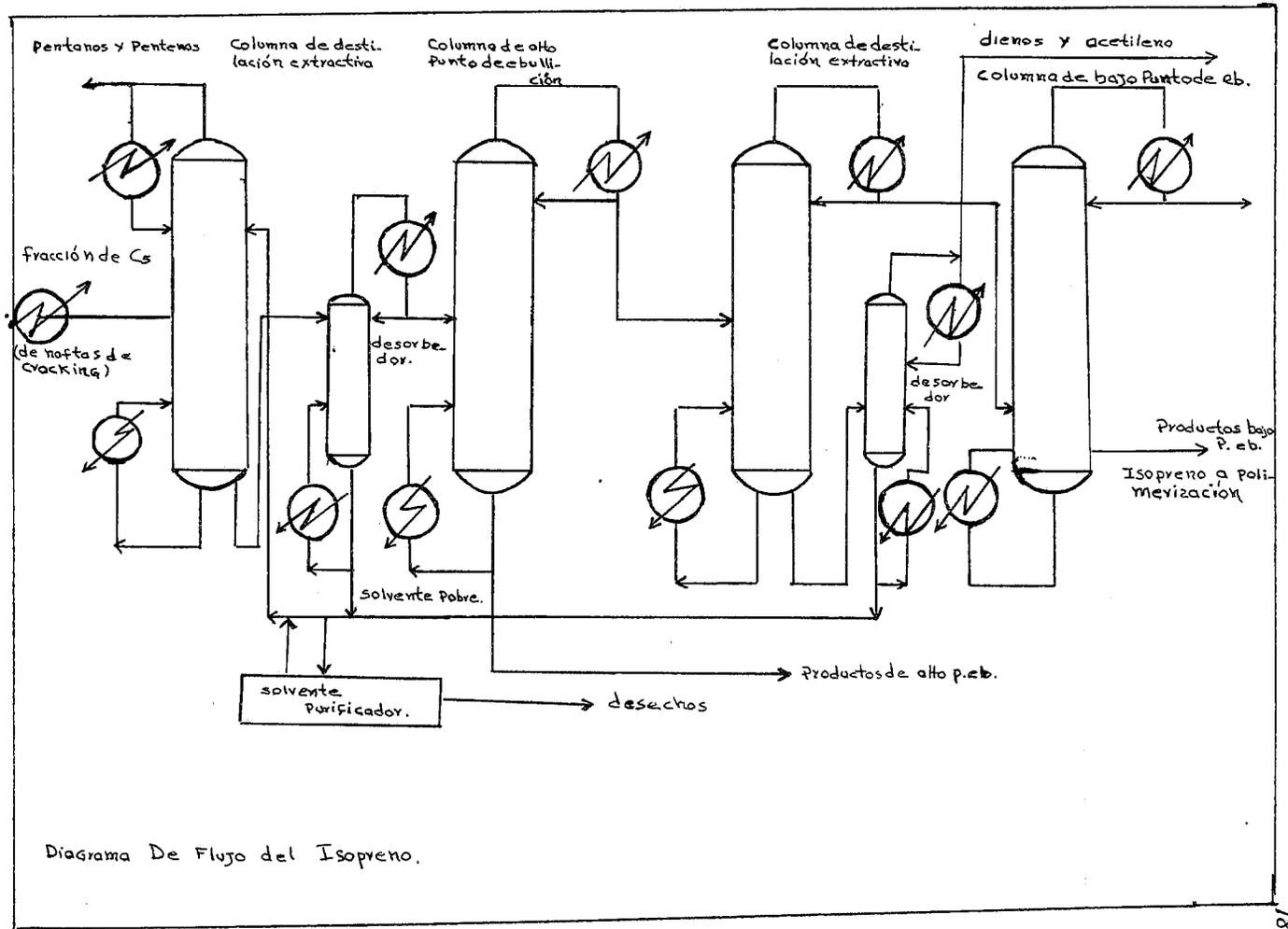
Este proceso no requiere de ningún pretratamiento, tales como hidrogenación, u otro para eliminar acetileno o ciclopentadieno por medio de anhídrido maleico; en el proceso solamente se usa agua en las unidades de enfriamiento sin que se requiera de refrigeración; lo que permite que las torres de destilación operen aproximadamente a 45 °C; la presión promedio que se tiene es de 7 psi. La velocidad de recuperación de isopreno es de aproximadamente del 95 %. La máxima temperatura en el proceso es de 165 °C.

Aplicaciones; se usa para fabricar cis-poli-isopreno y ciclohexadieno contenido en el producto; el catalizador usado en el proceso es ordinariamente reactivo y la pureza del producto es de 99.5 %.

Desventajas: El más grande obstáculo; es el diseño de una planta, la prevención de la formación del polímero por dienos, incluyendo isopreno. El éxito del diseño del equipo, el control de la presión que es muy importante para que el proceso opere a baja presión (más bajo que en el proceso de butadieno) y el control de la temperatura que es más crítico. La separación total de ciclo y dicitoclopentadieno han reafirmado el proceso para utilizar estos materiales como subproductos. Otro problema fue el de la corrosión causada por el solvente dimetil-formamida; sin embargo se resolvió usando equipo de acero al carbón.

Condiciones de operación.

| | | | |
|----------------------|---------------------|-------|-----------------------------------|
| Vapor | ton | 10 | Base: 1 ton de producto isopreno. |
| agua de enfriamiento | gal | 13000 | |
| electricidad | Kwh | 150 | |
| Labor | hombres/ producción | 3 | |



Descripción del proceso de fabricación de Acroleína.

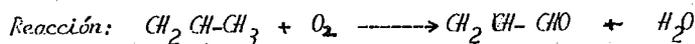
Una combinación única de un catalizador japonés y la experiencia francesa ha resultado un proceso eficiente de acroleína a partir del propileno.

En la actualidad la industria de procesamiento de hidrocarburos considera a la acroleína como un producto de importancia secundaria, de pequeña producción y de pocas producciones; sin embargo se está efectuando rápidamente un cambio; cambio que en los finales de 1960, junto con el acronitrilo y el ácido acrílico vino a ocasionar una revolución vía el propileno, así como el desarrollo de una nueva ruta, también el desarrollo de un nuevo catalizador y patentes otorgadas que permitieron que la producción de acroleína llegara a disponer de un bajo precio y las pequeñas corrientes de productos comenzaron a crecer. La Shell empezó a fabricar Glicerol. Otra utilidad para la acroleína puede ser el ácido acrílico y los ésteres, siendo el principal el de obtención de metionina.

Desarrollo del proceso.

DeGussa desarrolló la primera síntesis comercial de acroleína en los primeros años de 1930 de la condensación del formaldehído con acetaldehído. Por último Shell desarrolló exitosamente la conversión de propileno a acroleína a través de una oxidación en fase vapor catalítica. Actualmente la acroleína es producida en los E.U., por Shell y la Union Carbide usando el proceso del propileno.

En los comienzos de 1960 el proceso de la acroleína se vio beneficiada con el desarrollo de los procesos de acronitrilo a partir del propano. En tanto, se conocía que más o menos el mismo tipo de catalizador son aptos para la omo-oxidación y oxidación de propileno, en la mayoría de las ocasiones se desarrollaron nuevos catalizadores a través de la ruta del acronitrilo. En Europa, Ulgine Kuhlmann en asociación con Distillers (Actualmente Chemicals B.P.) desarrollaron el proceso Ulgine-Kuhlmann de acroleína y construyeron una planta semi-comercial en Lyons en 1963.



Esta planta semi-comercial fué seguida por otra de una capacidad de 3000 tonm./año. La capacidad de esta planta es actualmente de 24 000 ton. m. /año y está siendo ex-
-andada con frecuencia.

Acido acrílico del norileno llamó mucho la atención en los últimos años de la década de 1960 con muchas patentes en los E.U., Europa y Japón. La competencia entre los proce-
-sos de dos y una etapa se inclinó finalmente a favor del primero. Al mismo tiempo que aparecieron nuevos catalizadores en el mercado. Los productores más grandes en el mundo son quizá Uoine-Kuhlmann con el mejor catalizador de su propia planta. Después de una exhaustiva investigación la industria química japonesa adaptó a su proceso de una e-
-tapa para la producción de acroleína el catalizador.

La clave para las condiciones óptimas en la producción de acroleína no son exac-
-tamente las mismas que para el ácido acrílico. Mientras que los productores de ácido acrílico se interesan en :

Selectividad de acroleína más selectividad en ácido acrílico en la salida del reactor; los productores de acroleína no se interesan en el ácido acrílico que es caro de recuperar e incómodo disponer de él.

Bajo estas nuevas condiciones de operación, los catalizadores deben retener su ho-
-bilidad y rendimiento sin deteriorar su vida de trabajo. Se encontró que los catali-
-zadores japoneses Shokubai son suficientemente flexibles para las condiciones del proceso Uoine-Kuhlmann y su nueva combinación muy útil.

Descripción del proceso.

Después del precalentamiento, el norileno y el aire son enviados a un reactor multitubular de lecho fijo, en donde la reacción tiene lugar de acuerdo a la reacción del proceso. El calor de reacción es eliminado por un medio de transferencia de calor y convertido a vapor. Los gases del reactor son lavados con una cantidad de agua li-
-mitada para remover los ácidos (ácido acrílico y una pequeña cantidad de ácido acético). Entonces son enviados a un absorbedor donde los gases no condensables (esencialmente C_2 , CO_2 y norano) abandonan éste por la parte superior. El alto rendimiento

proporcionado por el catalizador no requiere recirculación de propileno. Una solución de acroleína diluida se recupera en el fondo del absorbedor y se transfiere a un desorbedor, en donde la acroleína cruda se recupera en las corrientes superiores. El producto es purificado en dos columnas para separar los materiales ligeros y pesados. (ver el diagrama de flujo).

Ventajas del proceso.

El proceso tiene rendimientos excepcionalmente altos y gran flexibilidad de operación. Se pueden usar concentraciones de alimentación espacio-tiempo en un amplio rango, con pequeñas diferencias en los productos. Por las condiciones variantes de operación, las plantas también pueden variar.

Los procesos han sido comprobados por 10 años de experiencia y con numerosas instalaciones. El catalizador ha operado por más de dos años en la producción comercial de ácido acrílico sin pérdida en su actividad. El diseño de un reactor compacto ha sido bien comprobado en la producción de acrílonitrilo. Los reactores individuales con capacidad de 30 000 ton.m.t/año son aprovechables. Dependiendo del espacio-velocidad, y de la concentración de alimentación de propileno se produce de 75-84 % comercialmente.

Usos Principales.

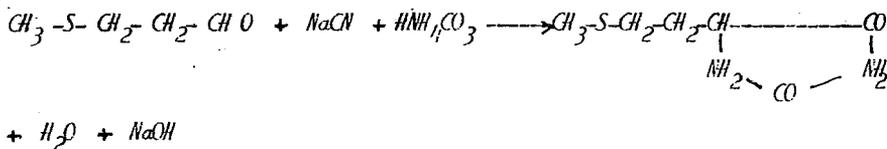
En 1922 se descubrió que el aminoácido metionina no podía ser sintetizado por los animales superiores. Actualmente, la mayoría de los pollos en Europa, E.U. y la U.R.S.S. son alimentados con una dieta balanceada con una cantidad correcta de aminoácidos, particularmente, metionina. Existe una relación lineal entre la energía de un producto y su contenido óptimo de aminoácidos con un contenido de S; en el caso de pollos y cerdos esta relación lineal ya ha sido establecida. Por esta razón, la metionina sintética producida comercialmente desde 1950 es ahora una dieta normal para pollos. Formalmente, la carne de pescado satisface esta necesidad, sin embargo, la inestabilidad en suministros y precios más los recientes descubrimientos en cantidades importantes altamente tóxicas como difenilos clorinados en la carne de pescado ha ocasionado

ando la disminución en su consumo. La tabla (1) muestra los fabricantes de metionina en E.U., Europa y Japón. La tabla (2) muestra el consumo mundial de metionina. Debe notarse que parte de la producción de los E.U. no es metionina D.L. sino M.H.A. (ácido metil-hidroxi-tiobutírico). 124 g de MHA sustituyen 100 g de metionina DL; además el MHA contiene la misma cantidad de C y S.

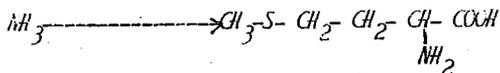
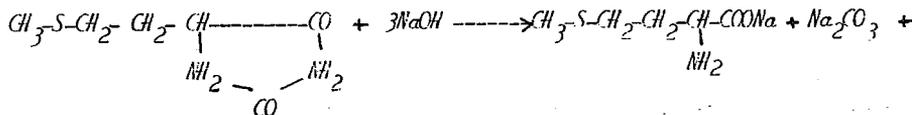
Metionina de la acroleína: La acroleína primero reacciona con metil-mercaptano para dar aldehído metil-tiopropiónico:



este aldehído es convertido a hidantoina por reacción con NaCN y bicarbonato de amonio:



en la tercera etapa la hidantoina se hidroliza en presencia de sosa cáustica:



En la última etapa se obtiene la metionina por acidificación.

Para producir 1000 Kg de metionina se necesitan 580 Kg de acroleína.

Otros usos de la acroleína: Glicerol (proceso Shell), ácido acrílico, glutaraldehído, quinolina, pentaeritritol, resinas acrílicas, etc.

Tabla (1) - producción mundial de metionina

| País | Compañía | Cap. de la planta | Observación. |
|--------|--------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| E.U. | DuPont, Monsanto Inorg. Chemical. | 7500, 2500 10 000 | Nueva planta (1973) |
| México | Albinox | 2500 | (1974) Proceso Sumitomo |

Continuación tabla (1).

| <i>País</i> | <i>Compañía</i> | <i>Cap. de la planta</i> | <i>Observación.</i> |
|------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------------|
| <i>Francia</i> | <i>A.I.C.</i> | <i>30 000</i> | |
| <i>Alemania</i> | <i>Degussa</i> | <i>total</i> | |
| <i>Bélgica</i> | <i>Degussa</i> | <i>26 400</i> | |
| <i>Japón</i> | <i>Nippon Soda</i> | <i>14 000</i> | |
| | <i>Sumitomo</i> | <i>4 200</i> | |
| | <i>Nippon Kayaku</i> | <i>1 000</i> | |
| <i>Unión Soviética</i> | <i>Stalingrad</i> | <i>25 000</i> | <i>Process A.E.C.</i> |

Tabla (2). Consumo mundial de metionina.

| <i>Area</i> | <i>Ton. tn/año.</i> |
|--------------------------------|---------------------|
| <i>U.S.</i> | <i>20 000</i> |
| <i>Canadá</i> | <i>2 100</i> |
| <i>América Latina</i> | <i>3 700</i> |
| <i>Europa Occidental</i> | <i>12 700</i> |
| <i>Europa Oriental</i> | <i>2 400</i> |
| <i>Asia Oriental y del Sur</i> | <i>700</i> |
| <i>Japón</i> | <i>1 180</i> |
| <i>Oceanía</i> | <i>900</i> |
| <i>África</i> | <i>250</i> |

Conclusión.

Una intermediación clara y sencilla de los procesos retroquímicos es de gran importancia para todos los ingenieros químicos en cuanto se refiere al análisis de los mismos; como podemos darnos cuenta a través del desarrollo de este tema, son muchos los factores y variables que afectan un proceso, de ahí la imperiosa necesidad de interpretarlos de la forma más clara y eficiente. De la forma en que éstos sean analizados va a depender muchas veces el éxito de las aplicaciones técnicas en el desarrollo de procesos similares, debido a que la gran mayoría de los procesos están basados en patrones estandarizados ya establecidos y sólo varían de acuerdo a las necesidades o características de nuestro proceso o bien mejoras que se hacen en un mismo proceso con el fin de obtener ventajas que nos proporcionen beneficios en todos los aspectos.

El punto medular de este trabajo está implícito dentro de la descripción misma de los procesos. Entender como ya se dijo antes, la trayectoria de la fabricación de un producto desde que la materia prima principal así como las secundarias son alimentadas al reactor o sistema de reacción hasta que obtenemos el producto deseado.

Varías las exigencias de la vida contemporánea e incremento de las necesidades del mercado (oferta y demanda) es muy importante la selección del tipo de proceso a desarrollar; intermitente o continuo. En los últimos años se ha optado por los procesos continuos provocado por las necesidades de satisfacer el mercado.

Dentro de las variables que van a determinar las características de un proceso, están la presión del sistema, la temperatura, la selección del reactor relacionado directamente con la cinética de la reacción involucrada en el proceso ya que en función de ella se selecciona el reactor más comercial.

Otra variable importante es la conversión química de la reacción; si se selecciona la conversión química adecuada obtendremos un proceso óptimo; dentro de esta última están implícitas otras de gran importancia como son la termodinámica de la reacción en función de la cual se va a seleccionar el proceso más económico debido a que

nos va a proporcionar información acerca de la reacción química, podemos estudiar el comportamiento de la reacción, cómo puede llevarse a efecto, cómo pueden ocurrir las conversiones, qué efecto va tener la temperatura y la presión sobre la reacción, las composiciones de las corrientes del reactor y lo más importante el equilibrio químico de la reacción, la cantidad de calor involucrado en el proceso y muchos aspectos más.

El ingeniero de procesos al plantear un proceso determinado, tiene que conocer a priori la termodinámica de la reacción química, qué tan rápido puede ocurrir la reacción, si puede o no ocurrir. Las condiciones del proceso aparte de la presión y la temperatura, la concentración de los reactivos. La aplicación de la cinética química en la selección y diseño de un reactor comercial es de interés específico en el estudio de las unidades de procesos químicos, sobre todo en los estudios relacionados con el diseño del reactor, ya que el proceso va estar fuertemente afectado con la elección del tamaño del reactor que tiene una gran influencia en el rendimiento y distribución del producto;

El comportamiento cinético del reactor va a estar dado por las curvas de concentración-tiempo. El reactor adecuado será el que más se aproxime a las condiciones de requerimiento del proceso.

La selección y uso del catalizador también va a afectar el curso de la reacción química dentro de un proceso, estos se usan generalmente para lograr un rendimiento mayor o para obtener una conversión en el menor tiempo posible, es decir el que proporcione mejores condiciones de reacción. Su tamaño, forma, área de superficie de contacto son factores que van a determinar su selección para un proceso determinado.

El material de construcción del equipo también debe seleccionarse cuidadosamente de acuerdo a las características de la conversión química, sobre todo el material de construcción del reactor que en la mayoría de las veces debe reunir características de gran resistencia a la corrosión, resistencia al impacto, a la tensión, etc.

El control de las operaciones mediante sistemas adecuados , junto con la supervisión del ingeniero químico van a proporcionar una operación eficiente,

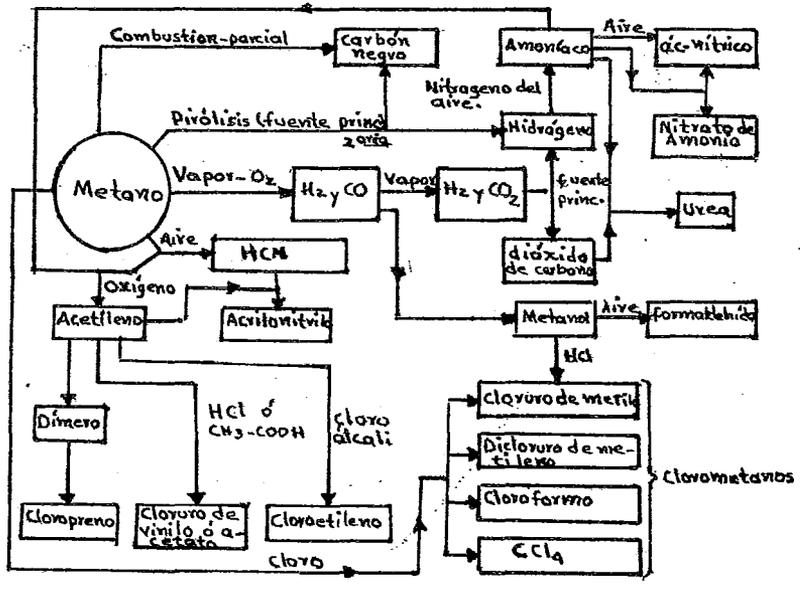
Por último puedo afirmar que la importancia de la descripción de los procesos petroquímicos es de extraordinaria importancia no sólo para la mayoría de los ingenieros químicos en la industria petroquímica mundial sino también de gran interés nacional; Las grandes reservas con que cuenta nuestro país en cuanto a petróleo y materias primas para la industria petroquímica hacen imperante la necesidad de una mejor preparación de los ingenieros químicos del país para aprovechar y canalizar de una manera apropiada el desarrollo de nuestra incipiente industria petroquímica. Lo que podemos lograr auxiliándonos de los diagramas de procesos de las tecnologías disponibles mundialmente.

Contando con los recursos para sus desarrollo podríamos evitar o contribuir en cierta forma a lograr nuestra independencia de los productos petroquímicos de otros países; que sin contar con recursos como los nuestros ha desarrollado esta rama muy ampliamente.

Si logramos de alguna manera desarrollar nuestra capacidad de producción de productos petroquímicos como se ha venido haciendo en los últimos años; se calcula que para 1982, según datos estadísticos, la producción de productos petroquímicos básicos será de 21698 toneladas por año.

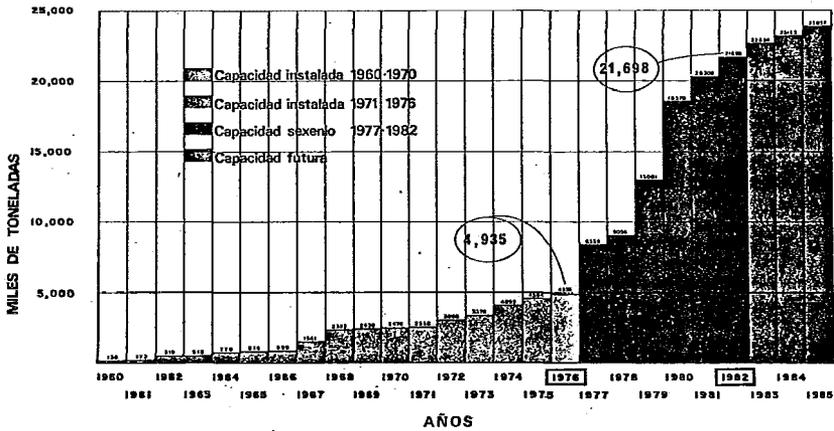
Son muchos los productos petroquímicos obtenidos de las materias procesadas. Aquí solamente se hizo la descripción de los procesos más comunes, aunque no podríamos ocuparnos en este trabajo de todos, ya que forman una cantidad considerable.

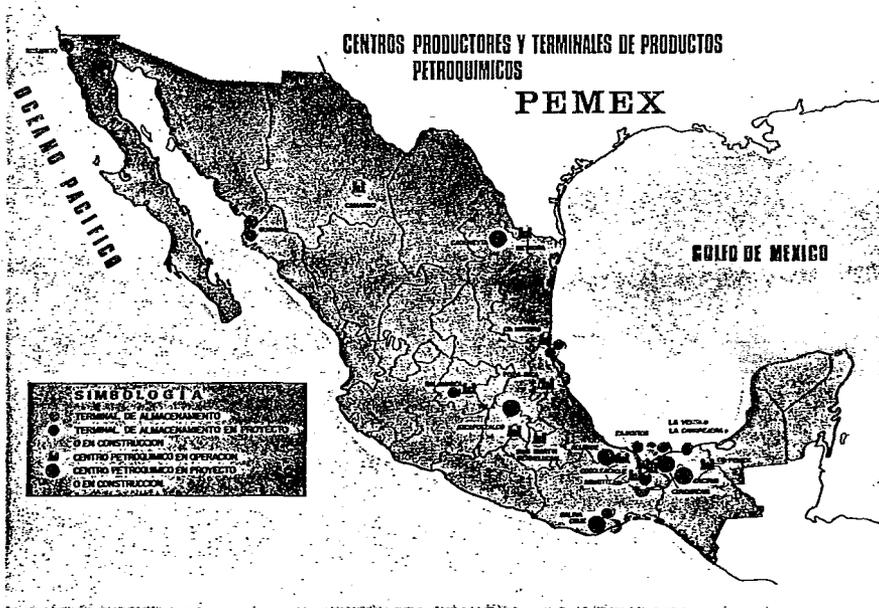
A continuación se muestran los diversos productos petroquímicos obtenidos del metano.



CAPACIDAD TOTAL DE PRODUCCION DE PRODUCTOS

PETROQUIMICOS BASICOS





Bibliografía.

- 1.-R. Norris Shreve. Joseph A. Brink, Jr.
Chemical Process Industries
4a Edic. Editorial Mc. Graw-Hill. 1975
- 2.- P.H. Groggins
Unit Processes In Organic Synthesis
5a Edición. Edit. McGraw-Hill Kogakusha , LTD.
- 3.- W. L. Nelson
Petroleum Refinery Engineering
4a Edición. Edit. McGraw-Hill Book Company.
- 4.- Eiji Otsuka, Shigenu Inoue y Toshio Jojima
Desarrollos Petroquímicos.
Hydrocarbon Processing Nov. de 1976.
- 5.- Takeo Kawaguchi , Yoshitaka Suzuki, Reije Saito.
European and Japanese Chemical Industries Symposium. 36-41 Mayo 62.
Industrial And Engineering Chemistry 1970.
- 6.- F. C. Newman.
Process For Butadiene Manufacture by Catalytic Oxydehydrogenation of Butenes.
Industrial And Engineering Chemistry Vol. 62 No 5 , 1970
- 7.- Philip M. Kohn, Associate Editor.
Ethylene diamina route eases pollution worries.
Chemical Engineering March 27 , 1978.
- 8.- Manfred Gans, Scientific Co., Inc., New York City.
Which route to anilina?
Hydrocarbon Processing, Nov. 1976
- 9.- Mitchell Becker and Joseph L. Russell, Halcon International , Inc.
Aniline from Phenól
Chemical Engineering/ April 2 , 1973.

- 10.- Robert G. Craig , Houdry Process and Chemical Co.
Route Gives Volume Output Of High -Purity Cyclohexane
Chemical Engineering June 1, 1970.
- 11.- Shigeaki Kato , Toyo-Soda Mfg. Co.
THF From Dichlorobutene.
Chemical Engineering , February 7 , 1972.
- 12.- F.G. Dwyer , Mobil Research and Development Co.
P.J. Lewis, Badger America , Inc. and F.H. Schneider, Mobil Chem. Co.
Efficient , Nonpolluting Ethylbenzene Process.
Chemical Engineering January 5 , 1976.
- 13.- Dr. G.J. van den Berg, Dipi.-Ing. E.F. Reimuth and Ing. E. Supp.
Oxo Synthesis Gas
Chemical and Process Engineering, August 1970.
- 14.- Donald M. Tasmussen , Union Carbide Corp.
High Density Polyethylene Polymerized in Gas Phase
Chemical Engineering , September 18, 1972.
- 15.- Olaf Winter and Meng-Tech Eng. C-E Lummus , Bloomfield , N.J.
Make ethylene from ethanol.
Hydrocarbon Processing, Nov. 1976.
- 16.- Romao Sugai , Kobe Steel , LTD.
Low Cost , High Yield For Forming Ethylene.
Chemical Engineering, June 15 , 1970.
- 17.- D.V. Vona , P.R. Pujado , and K.A. Iersch , GOP, IAC., Des Plaines, Ill.
The Technology and Economics of Polyester Intermediates.
CEP August 1977.
- 18.- wolfram Passmann
Modern Production Methods Based on 1,3- Butadiene and 1 -Butene.
Industrial and Eng. Chemistry, Vol. 62 No 5 , may de 1970.

- 19.- Kazuo Yamagishi and Osamu Kageyama, Daicel, Ltd., Osaka, Japan.
 Make Glycerine via peracetic acid.
Hydrocarbon Processing, Nov. 1976.
- 20.- Raymond Guglielmo (I.I.)
 La Petroquímica en el mundo.
- 21.- Albert V.G. Hahn.
 The Petrochemical Industry. Markets and Economics.
 1a Edic. Edit. McGraw-Hill, New York 1970.
- 22.- Carlos Macazaga R.
 Guía de la industria petroquímica
 5a Edic. 1975.
- 23.- Douglas M. Considine
 Chemical and Process Technology Encyclopedia.
 Edit. McGraw-Hill Book Co. 1975.
- 24.- Morrison and Boyd
 Organic Chemistry
 3a Edic. Edit. Allyn and Bacon
- 25.- Robert E. Treybal
 Operaciones con transferencia de masa
 2a Edic. Edit. Hispano Americana S.A.
- 26.- Robert H. Perry and Chilton.
 Chemical Engineers' Handbook
 5a Edic. Edit. McGraw-Hill Chemical Eng. Series.
- 27.- Frederick L. and Morgan John W.
 Industrial Chemicals 1975.
- 28.- M.C. See and R.T. Whitehead (Linmus Co. Bloomfield, N.J.)
 New route to terephthalic
Hydrocarbon Processing, Sep. 1973.

29.- G.E. Schaal , Uqine-Kuhlmann, Pierre-Berite, France.

Make acrolein from propylene

Hydrocarbon Processing, Sep. 1973

30.- Vincenzo Laganá, Snamprogetti SpA.

Streamlined process trims operating, capital costs.

Chemical Engineering, January 2 , 1978.

31.- Japan Chemical Week , June 29 , 1972.