

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**ANÁLISIS DE LA TECNOLOGÍA "SCIENTIFIC DESIGN CO; INC."
PARA LA PRODUCCIÓN DE MONOETILENGLICOL.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

JOSÉ ALEJANDRO RODRÍGUEZ IBARRA

ASESOR:

IQ. ARIEL BAUTISTA SALGADO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2007



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.

INDICE

1.	Introducción	1
1.1	Objetivo	2
1.2	Propiedades físicas y químicas del monoetilenglicol	3
1.3	Usos del monoetilenglicol	5
1.3.1	Productos derivados del monoetilenglicol	8
1.3.2	Propiedades y usos de los etilenglicoles superiores	10
1.3.3	Producción del monoetilenglicol en México	14
2.	Procesos de manufactura del monoetilenglicol	15
2.1	Hidratación del óxido de etileno	18
2.2	Selección del catalizador	23
2.3	Análisis del agua de alimentación	25
2.3.1	Tipos de agua y selección del tratamiento	26
2.4	Alimentación del óxido de etileno	28
3.	Generalidades del reactor	29

3.1	Tipos de reactores químicos	29
3.3	Análisis del reactor	33
3.4	Condiciones de Operación	34
3.5	Selección del Reactor	35
3.6	Desarrollo del diseño del reactor	35
3.6.1	Volumen del reactor	36
3.6.2	Selección del material más adecuado	36
3.6.4	Normas y especificaciones de materiales	39
3.6.5	Selección de la aleación	39
4.	Descripción del proceso	44
4.2	Almacenamiento	48
4.3	Variables de proceso	48
4.3.1	Precauciones que se deben tener con la alimentación del OE	51
5.	Conclusiones	57
	Anexo 1	59
	Bibliografía	63

1. INTRODUCCION

El monoetilenglicol o 1,2-etanodiol es uno de los químicos industriales derivado del etileno más importante en el mundo. El monoetileglicol es ahora producido vía hidratación del óxido de etileno, el cual también produce pequeñas cantidades de di-, tri- y glicoles mayores como productos secundarios.

Es una de las materias primas principales en la industria química se utiliza para producir diferentes compuestos y se emplea para obtener diferentes reacciones de importancia comercial, las propiedades y usos del monoetilenglicol se trataran en el capitulo 1.

Para comprender mejor la hidratación del óxido de etileno se analizará la reacción así como las variables mas importantes que afectan a ésta; también se abordará el modo de alimentación ya que es relevante para la tecnología Scientific Design Co;Inc. Esto se hace en el capitulo 2.

El primer paso en la fabricación de monoetilenglicol es la reacción que se trata en el capitulo 2 entre el oxido de etileno que reacciona con agua por en un reactor, que es de suma importancia para la producción del monoetilenglicol ya que en el reactor se lleva acabo la transformación de la materia prima óxido de etileno a monoetilenglicol; por este motivo se realizará un análisis acerca del reactor y sus características mas importantes en el capitulo 3.

Debido a su gran importancia como materia prima en la industria química, en este trabajo se analizará la tecnología (Scientific Design Co; Inc.), para la producción de monoetilenglicol.

Con el fin de comprender cada una de las operaciones; se realizará la descripción del proceso que se lleva a cabo para transformar la materia prima óxido de etileno en el producto deseado monoetilenglicol en el capítulo 4. Por último se abordará el manejo y almacenamiento del monoetilenglicol, y así poder concluir.

1.1 Objetivos

- Hacer un análisis de la tecnología “*Scientific Design Co; Inc.*” para la producción de monoetilenglicol (MEG) a partir del óxido de etileno (OE).
- Analizar las variables más importantes en el proceso para su selectividad.

1.2 Propiedades físicas y químicas del monoetilenglicol

MONOETILENGLICOL (ETANO-1,2-DIOL)⁴	
PROPIEDADES	Masa molecular: 62.07 Punto de ebullición: 197.2°C Punto de fusión: -13°C Densidad relativa (agua = 1): 1.1 Solubilidad en agua: Miscible Presión de vapor, Pa a 20°C: 7 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.1 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.116 Punto de inflamación: 111°C (c.c.) Temperatura de auto ignición: 398°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 3.2-15.3 Temperatura de inflamación del material comercial, °C: 116 Índice de refracción $n_D^{20} = 1.4318$

Tabla 1.2.1 Ficha de seguridad del etilenglicol⁴

<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido incoloro, inodoro, viscoso e higroscópico.</p> <p>PELIGROS FISICOS PELIGROS QUIMICOS Por combustión, formación de gases tóxicos. Reacciona con oxidantes y bases fuertes.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV (valor techo): 50 ppm; 127 mg/m³ (ACGIH 1993-1994).</p> <p>VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación y a través de la piel.</p> <p>RIESGO DE INHALACION</p>
--

Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire.

EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION


La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede causar efectos en el riñón y el sistema nervioso central, dando lugar a alteraciones renales y daño cerebral. La exposición podría causar disminución de la conciencia.

EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA

La sustancia puede afectar al sistema nervioso central y a los ojos.

Tabla 1.2.2 Ficha de Seguridad Química¹⁴

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Combustible.	Evitar las llamas.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua pulverizada, dióxido de carbono.
EXPLOSION			
EXPOSICION		EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO	
INHALACION	Tos, vértigo, dolor de cabeza.	Ventilación.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
PIEL	Piel seca, enrojecimiento.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse.
OJOS	Enrojecimiento.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
INGESTION	Dolor abdominal, embotamiento, náuseas, vómitos, pérdida del conocimiento.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca y proporcionar asistencia médica.
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Recoger en la medida de lo	Separado de oxidantes y bases	símbolo Xn	

<p>posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos, eliminar el residuo con agua abundante. (Protección personal adicional: respirador de filtro mixto contra vapores orgánicos y polvo nocivo A/P2).</p>	<p>fuertes. Mantener en lugar seco. Ventilación a ras del suelo.</p>	
--	--	---

1.3 Usos del monoetilenglicol

El monoetilenglicol es una de las materias primas de mayor importancia en la industria química para la producción de:

- Anticongelante
- Descongelante para servicio aéreo
- Pinturas
- Dinamita
- Resinas
- Fluidos Hidráulicos
- Capacitores
- Otros

A continuación se da una breve descripción de los productos que se realizan a partir del monoetilenglicol:

Anticongelante

El mayor uso del monoetilenglicol es como anticongelante para motores de combustión interna. Las soluciones que contienen monoetilenglicol como anticongelante tienen excelentes propiedades de transferencia de calor y puntos de ebullición más altos que el agua pura.

De acuerdo a esto, hay una tendencia incrementemente a usar soluciones de glicol como un refrigerante duradero. Las soluciones de monoetilenglicol también son usadas extensivamente como agentes de transferencia de calor industrial.

Servicio a naves aéreas

Mezclas de monoetilenglicol y propilenglicol se usaron para descongelar naves aéreas y prevenir la formación de hielo en alas y fuselajes de naves aéreas mientras están en tierra. Las formulaciones basadas en monoetilenglicol también son usadas para descongelar pistas de aeropuertos y autopistas.

Pinturas y dinamita

Las pinturas de emulsión de asfalto se protegen mediante la adición de monoetilenglicol contra el congelamiento, lo cual rompería la emulsión. El dinitrato de monoetilenglicol, el cual es por si mismo un explosivo, se mezcla con la dinamita para despresurizar su punto de congelamiento y hacerla mas segura de manejar en clima frío.

Mezclas de glicerol y monoetilenglicol se nitran en presencia de ácido sulfúrico para formar soluciones de nitroglicerina en dinitrato de monoetilenglicol el cual es luego agregado a la dinamita en cantidades en el rango del 25 al 50%.

Resinas

Las resinas de poliéster hechas a partir de anhídridos maléico, ftálico, monoetilenglicol y monómeros tipo vinil tienen aplicaciones importantes en la laminación a baja presión de fibras de vidrio, telas de asbesto, y papel.

Las láminas de fibra de vidrio-poliéster son usadas en la manufactura de muebles, carrocerías de automóviles, barcos, portafolios, y partes de naves aéreas. Las resinas de tipo alquídicas producidas mediante la reacción de monoetilenglicol con un ácido dibásico tal como el o-ftálico, maléico, o fumárico.

Estas resinas son empleadas para modificar hules sintéticos, en adhesivos, y para otras aplicaciones.

Las alquídicas hechas a partir de monoetilenglicol y anhídrido ftálico son usadas con resinas similares en otros alcoholes polihidroxiados, tal como el glicerol o pentacritrol en la manufactura de esmaltes de superficie. Las resinas estéricas hechas con monoetilenglicol se usan como plastificantes en adhesivos, lacas y esmaltes.

Fluidos Hidráulicos

El monoetilenglicol es usado en líquidos para hidráulica, frenos y absorbedores de impacto para ayudar a los inhibidores de disolución, prevenir la corrosión del hule, e inhibir la formación de espuma.

Los hidrolubricantes, los cuales son mezclas basadas en agua de glicoles polialquilenos y monoetilenglicol, son importantes para aplicaciones industriales tales como prensas de moldeo y en sistemas hidráulicos de aviones debido a su viscosidad relativamente baja a alta presión. Una ventaja más de importancia primaria en algunas aplicaciones es que los hidrolubricantes no son flamables.

Capacitores

El monoetilenglicol es usando como solvente y medio de suspensión para el perborato de amonio el cual es el conductor en la mayoría de los capacitores electrolíticos. Son partes importantes de motores eléctricos, radios, y otros equipos electrónicos.

El monoetilenglicol el cual es de alta pureza (libre de hierro y cloro) se emplea debido a su baja presión de vapor, no es corrosivo al aluminio, y tiene excelentes propiedades eléctricas.

Otros usos

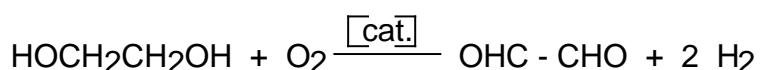
Es usado para estabilizar dispersiones de urea-formaldehído, melamina-formaldehído de la formación de gel y cambios de viscosidad. Es usado como humectante para fibras textiles, papel, piel, adhesivos además ayuda a hacer estos productos más suaves, plegables y duraderos.

1.3.1 Productos derivados del monoetilenglicol

De los productos derivados del monoetilenglicol, los más importantes para la industria son:

- Glioxal
- Dioxolano (1,3-dioxaciclopentano)
- 1,4-Dioxano

El glioxal se obtiene del monoetilenglicol por oxidación en fase gaseosa con aire a unos 300°C en presencia de catalizadores de Ag o de Cu, con adición de pequeñas cantidades de combinaciones halogenadas, como inhibidores de la oxidación total, con rendimientos de hasta el 70%:



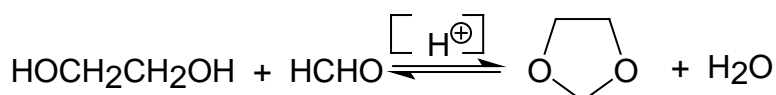
Otra posibilidad de obtención es la oxidación de acetaldehído con ácido nítrico sin catalizadores o también en presencia de sales metálicas, como catalizadores. Se realiza con nítrico del 60% bajo condiciones cuidadosas y a 40°C. Como productos secundarios se forman también ácido glicólico, oxálico, acético y fórmico también como un 10% de ácido glioxílico.

Si se aumenta la temperatura y la concentración de ácido nítrico, se favorece la oxidación hacia la formación de ácido glioxílico, que sirve para la obtención de vainilla, etilvanillina y alantoína en cantidades industriales.

La disolución acuosa de glioxal se purifica por medio de cambiadores de iones. El glioxal puro es inestable. Por ello se usa en forma de disolución acuosa al 30-40% o como hidrato sólido con un contenido de glioxal del 80%.

El glioxal se emplea a causa de la reaccionabilidad de sus dos grupos aldehído frente a combinaciones poli funcionales con grupos hidróxilos o amino, especialmente para reacciones de condensación y de reticulación, como, por ejemplo, con urea o sus derivados, con almidón, celulosa algodón, caseína o cola animal, así como para acabados textiles y del papel.

Dioxolano (1,3-dioxaciclopentano) es otro de los derivados del monoetilenglicol empleado industrialmente. Se puede obtener por reacción del monoetilenglicol con formaldehído, catalizada por protones en medio acuoso:

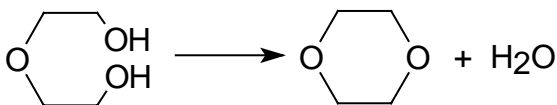


De la mezcla de reacción se destila el azeotropo dioxolano/agua, y por extracción, por ejemplo, con cloruro de metileno, se aísla el dioxolano de la fase acuosa.

El dioxolano encuentra aplicación análoga a la del óxido de etileno como comonomero en la polimerización del trioxano a copolímeros del polioximetileno.

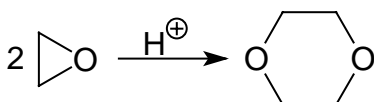
El dioxolano posee un poder disolvente considerable, semejante al del tetrahidrofurano. Como compuesto acetálico muestra una menor tendencia a la formación de peróxidos que el éter cíclico, pero frente a esta ventaja tiene la habilidad del enlace acetálico en medio ácido acuoso.

1,4-Dioxano se obtiene por deshidratación de monoetilenglicol:



Para ello se hace actuar sobre el producto empleado ácido sulfúrico diluido u otro ácido fuerte a 150-160°C con destilación simultánea del dioxano formado. Otros dos procesos distintos hacen reaccionar clorhidrina etilénica o 2,2-diclorodietiléter con NaOH, con eliminación de ClH y ciclización.

El 1,4-dioxano se puede también obtener por calentamiento de óxido de etileno con un poco de sulfúrico o fosfórico concentrados:



El dioxano es un valioso disolvente para los ésteres de celulosa y éteres de celulosa, así como también de aceites y resinas. Como éter cíclico forma sales de oxonio y complejos, por ejemplo, con Br₂ o con SO₃, que tienen mucho interés en química preparativa.

1.3.2 Propiedades y usos de los etilenglicoles superiores

Propiedades físicas

El di, tri, y tetraetilenglicol son líquidos incoloros progresivamente mayores en ebullición con propiedades similares a las del etilenglicol. Los aromas son en cierto modo diferentes el dietilenglicol (DEG) es prácticamente sin aroma, el trietilenglicol (TEG) tiene un olor ligeramente dulce, mientras que el del tetraetilenglicol es fuerte. Estos tres glicoles pesados son higroscópicos y son completamente miscibles con agua y muchos líquidos orgánicos.

Usos de los etilenglicoles superiores

Dietilenglicol

El dietilenglicol es usado como humectante para controlar el contenido de humedad en los tabacos. Es también efectivo para suavizar y controlar el contenido de humedad del corcho, hule, caseína, papel y esponjas sintéticas. Se agrega a los adhesivos de los empastes para hacerlos mas flexibles y reducir su tendencia a deformar el cartón o papel. Además, la acción suavizante del glicol en la nitrocelulosa mejora la adhesión de pegamento en cubiertas de piel artificial.

Las resinas poliéster se producen a partir de un grado (poliéster) especial de dietilenglicol, anhídrido maléico y monómeros tipo vinil. La resina se lamina con fibra de vidrio, asbestos, tela, o papel para formar un material estructural versátil resistente a la intemperie. Entre sus muchos usos esta la producción de tanques de petróleo combustible, botes, equipaje, carrocerías de automóviles, y partes para refrigeradores, lavadoras y naves aéreas.

Una aplicación importante es la producción de espumas de poliuretano; Están hechas por los primeros diisocianatos reactivos con resinas poliméricas basadas en DEG y ácidos dibásicos tales como el adípico. Agua y un catalizador ajustable son luego agregados para entrecruzar la molécula de poliuretano y liberar dióxido de carbono, el cual actúa como el agente espumante. Las espumas de uretano se usan en muchas aplicaciones las cuales van desde esponjas caseras juguetes a materiales acolchados y aislantes.

El dietilenglicol es usado como lubricante y acondicionante para fibras de algodón, rayón y lana y también incrementa su flexibilidad y elasticidad. El uso del glicol resulta en uniformidad del torcido y acondicionamiento del estambre.

Debido a su alta solvencia para tinturas de la mayoría de los tipos, el dietilenglicol es un asistente valioso para el teñido e impresión de textiles y en el fijado de colorantes. Aplicaciones relativas incluyen la preparación de pegamento que no se seque para impresión y en soluciones de tintura de estambre. También se usa en manchas de la madera para reducir su tendencia a que se astille.

Una aplicación interesante para el DEG es que se usa como vehículo para resinas tipo alquídicas y pigmentos en tintas. El glicol higroscópico en la tinta absorbe agua del vapor dirigido a la superficie recién impresa, y se precipita como una película gruesa y dura de resina y pigmento. El resultado neto es una tinta de recado rápido la cual se adhiere fuertemente a la superficie del papel.

Mezclas de agua y dietilenglicol se usan como solventes selectivos para la extracción de hidrocarburos aromáticos de mezclas que contengan parafinas, resultantes de las fracciones aromáticas de alta pureza.

El dietilenglicol se usa para deshidratar el gas natural para la transmisión a través de tuberías. La remoción de agua del gas es necesaria para reducir la corrosión de la tubería y evitar la formación de hidratos sólidos de hidrocarburo los cuales tapan las líneas de gas. Monoetanolamina puede mezclarse con el glicol para permitir remoción simultánea de agua y sulfuro de hidrógeno del gas.

El uso del dietilenglicol como agente acoplante es importante en muchas industrias. Su alta solubilidad debido a sus enlaces éter y grupos terminales hidroxilo es efectiva en la formación de aceites emulsificables en agua. Como resultado, se usa para aceites "solubles" en la industria textil y en el cortado de metal, spray para agricultura, y pulido.

Se esterifica con ácidos mono y di carboxílicos para producir sus derivados que son importantes como plastificantes y resinas para lacas de nitrocelulosa, barnices y adhesivos.

Ésteres hechos a partir de DEG (o TEG) y ácidos grasos mayores (oleico, esteárico, láurico, etc.) se usan como emulsificantes, demulsificantes y lubricantes.

Otras aplicaciones incluyen su uso como fluido transmisor de calor, solvente para ácido bórico en usos electrolíticos, y como disolvente en fluidos para frenos, y como aditivo en mezclas de arena usados en moldes para fundición.,

Trietilenglicol

A partir de que las propiedades del trietilenglicol se asemejan cercanamente a las del dietilenglicol, puede ser usado generalmente en su lugar en la mayoría de las aplicaciones cuando su menor volatibilidad sea deseable.

Uno de sus usos mas importantes es como desecante para el secado del gas natural, donde ha desplazado gradualmente al DEG. En sistemas de deshumidificación de acondicionamiento de aire, remueve el agua sin la necesidad de enfriar el aire. Esta ventaja en instalaciones donde no se requiere enfriar para confort.

Es un bactericida efectivo con acción extremadamente rápida y es empleado como desinfectante del aire. Una concentración de 0.25 ppm dará una desinfección adecuada. El uso del TEG en sistemas de deshumidificación de acondicionamiento de aire, como se discutió arriba, por lo tanto tiene además la ventaja de desinfectar el aire.

Mezclas de trietilenglicol y agua se usan comercialmente para extraer fracciones de alta pureza de aromáticos de mezclas con parafinas.

Tetraetilenglicol

Tiene propiedades similares al di- y trietilenglicol y puede ser usado preferentemente en aplicaciones que requieran menor higroscopicidad y mayor punto de ebullición.

Una aplicación mayor es en la recuperación de aromáticos en las mezclas de hidrocarburos aromáticos-parafínicos. Cada una de las mezclas de polyglicol-agua extrae preferencialmente un rango particular de peso molecular de los aromáticos, se usa para recuperar los alquilbencenos mas pesados.

1.3.3 El monoetilenglicol en México

En México las industrias que producen el Óxido de etileno que es la materia prima es PEMEX, y las que producen monoetilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG) y polietilenglicol, son tanto PEMEX como grupo IDESA.

Detalle de la capacidad instalada privada y pública 2002 – 2004. (Toneladas).

Producto	2002			2003			2004		
	privado	publico	total	privado	publico	total	privado	publico	total
MEG	320,000	145,000	465,000	320,000	146,000	466,000	320,000	146,000	466,000

Detalle de la producción privada y pública 2002 – 2004. (Toneladas).

Producto	2002			2003			2004		
	privado	publico	total	privado	publico	total	privado	publico	total
MEG	169,709	119,368	289,074	168,863	138,723	307,586	139,257	144,868	284,125

Detalle de la producción privada y pública 2002 – 2004. (Miles de pesos).

Producto	2002			2003			2004		
	privado	publico	total	privado	publico	total	privado	publico	total
MEG	671,529	407,458	1,078,987	1,066,420	828,875	1,895,295	1,284,279	1,268,838	2,553,117

2. Procesos de manufactura

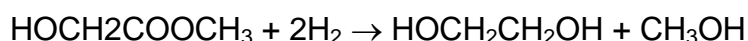
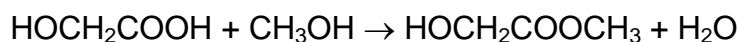
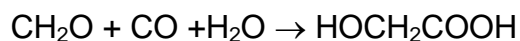
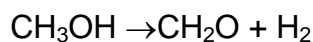
A partir de finales de 1981, solo dos procesos para la manufactura del etilenglicol han sido comercializados. El primero, la hidratación de óxido de etileno, que es por ahora el más importante y a partir de 1968 hasta la actualidad ha sido la base para toda la producción de monoetilenglicol. El segundo, basado en la reacción del formaldehído con monóxido de carbono, se practicó por DuPont a partir de 1938 hasta 1968, cuando se discontinuó.

Una cantidad de otros nuevos procesos se han anunciado entre los últimos 10 años. Se discute brevemente estos procesos que se mencionan a continuación, la ruta de oxiclорinación de Teijin (a partir del etileno) y dos procesos diferentes de gas de síntesis (de la Union Carbide y de UC-Ube).

Proceso del Formaldehído DuPont

En el proceso DuPont, el formaldehído reacciona el monóxido de carbono con agua a 200°C y 700 atm para producir ácido glicólico un 90% de rendimiento teórico. El ácido glicólico se esterifica con metanol, y el alquil glicolato hidrogenado en fase vapor a 200°C y 30atm usando un catalizador de cromato para dar monoetilenglicol y alcohol. Este último se recicla al paso de esterificación. Alternativamente la hidrogenación en fase líquida es posible a presiones mayores

a 400 atm usando catalizador de óxido de cobre-magnesio. Las siguientes ecuaciones muestran los pasos en el proceso de formaldehído DuPont:



Proceso de oxiclорinación Teijin

El proceso Teijin, el cual no ha sido comercializado hasta la fecha, produce monoetilenglicol mediante la reacción de etileno con sales de Talio en presencia de agua e iones de cloro o bromo. El producto secundario en mayor cantidad es el acetaldehído.

Un compuesto metálico oxidable redox (tal como el cobre) con oxígeno molecular se añade al medio reaccionante para permitir la regeneración de la sal de Talio. Ejemplos en la literatura⁵ de patente indican que el rendimiento de la reacción a monoetilenglicol y clorohidrina puede ser tan alto como del 90%. La hidrólisis de la clorohidrina a glicol y la recuperación (purificación del glicol) reduciría apreciablemente el rendimiento del producto final posiblemente tanto como un 75%.

Proceso de gas de síntesis de la Unión Carbide

El proceso de DuPont basado en las alimentaciones derivadas del gas de síntesis (CO y formaldehído), se volvió económicamente obsoleto debido a lo bajo del precio del etileno. Con el alto precio del petróleo y del gas natural, se había incrementado el interés en la gasificación del carbón para producir combustible y

gas de síntesis para manufactura petroquímica. En 1976, la Unión Carbide anunció que un proceso para la producción de monoetilenglicol a partir de gas de síntesis había sido desarrollado para la comercialización a principios de los 80's.

La reacción propuesta se basaba en usar un catalizador de Rodio en tetrahidrofurano como solvente a 190-230°C y alta presión (3400atm). La mezcla equimolar de CO y H₂ se convertirían principalmente a monoetilenglicol y como productos secundarios glicerol y óxido de propileno. Metanol, metil formato y agua también se producirían.

En 1981, la Union Carbide reveló que el alto costo y la baja productividad del catalizador de Rodio evitaban la comercialización. Carbide se mantuvo mientras el trabajo continuaría en el proceso basado en Rodio, el principal esfuerzo e concentró en una nueva ruta de oxilato descrita abajo.

Proceso de gas de síntesis de la Union Carbide-Ube

En Septiembre de 1981, La Union Carbide y Ube Industries (Japón) anunciaron un acuerdo de en conjunto desarrollar un nuevo proceso comercial para la manufactura de monoetilenglicol a partir de gas de síntesis. El nuevo proceso involucraba la formación de oxilatos a partir de gas de síntesis (CO + H₂), la hidrogenación de los oxilatos a baja presión, temperatura, y purificación para producir monoetilenglicol.

El paso de la reacción de oxilatos en gas de síntesis fue comercializado por Ube en 1978 como el primer paso para una nueva planta de ácido oxálico. La comercialización del proceso de monoetilenglicol se realizo a finales de los 80's.

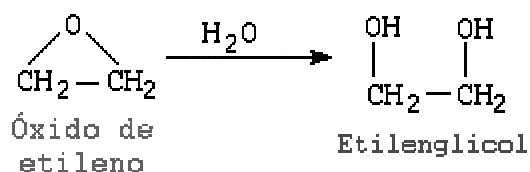
La reacción mas utilizada por su simplicidad además de que se utilizan menos equipos para su obtención es la de hidratación de oxido de etileno pero tiene desventajas ya que el equipo de reacción es grande debido a la relación

Agua/OE, pero es menor la inversión comparando con el numero de equipos que se utiliza en las demás reacciones por este motivo la mas utilizada a continuación se dan los detalles específicos de esta reacción.

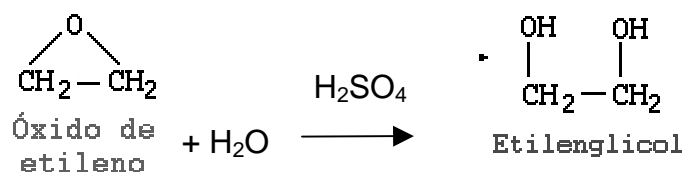
2.1 Hidratación del óxido de etileno

La química de la reacción es simple, y puede resumirse como sigue: En el proceso industrial, el óxido de etileno se hace reaccionar con unas diez veces en exceso molar de agua en fase líquida a presión atmosférica que se muestra a continuación.

:



Reacción no catalizada.



Reacción catalizada con ácido.

El efecto de las condiciones de reacción de la distribución del glicol a partir de la reacción de hidrólisis se discute en detalle por Landau y Lidov⁷, puede resumirse como sigue. La variable más importante es la relación agua-óxido de etileno, en plantas comerciales la producción de dietilenglicol (DEG) y trietilenglicol (TEG) puede reducirse usando un exceso de agua.

El efecto sobre la distribución del glicol al incrementar la relación agua-óxido de etileno sobre el rango de 2.5 a 30 se muestra en la figura 2.1.

se puede ver que entre menor sea ésta menor va a ser la selectividad del MEG y va a producir glicoles superiores en mayor cantidad entonces, se tiene que aumentar la relación Agua-OE para incrementar la producción de MEG.

Las curvas en la Fig. 2.1 se basaron en los resultados de corridas batch en pequeñas autoclaves, publicados por Miki⁹, y pueden considerarse como teóricas.

La distribución de producto del reactor no es esencialmente afectado por la temperatura y la presión sobre los rangos (90-160°C, 1-30 atm) los cuales son normalmente de interés comercial.

La reacción de hidratación es afectada por la temperatura y la acción catalítica de los ácidos y bases estas en concentraciones equivalentes promoviendo la reacción de hidratación, aunque con marcadas diferencias en los productos.

El uso de catálisis ácida en la reacción de hidratación permite operarse a menor temperatura y presión que en la reacción no catalítica, pero hace la solución reactiva altamente corrosiva y requiera la remoción del ácido mientras que con catálisis básica, se incrementa sustancialmente la producción de glicoles superiores.

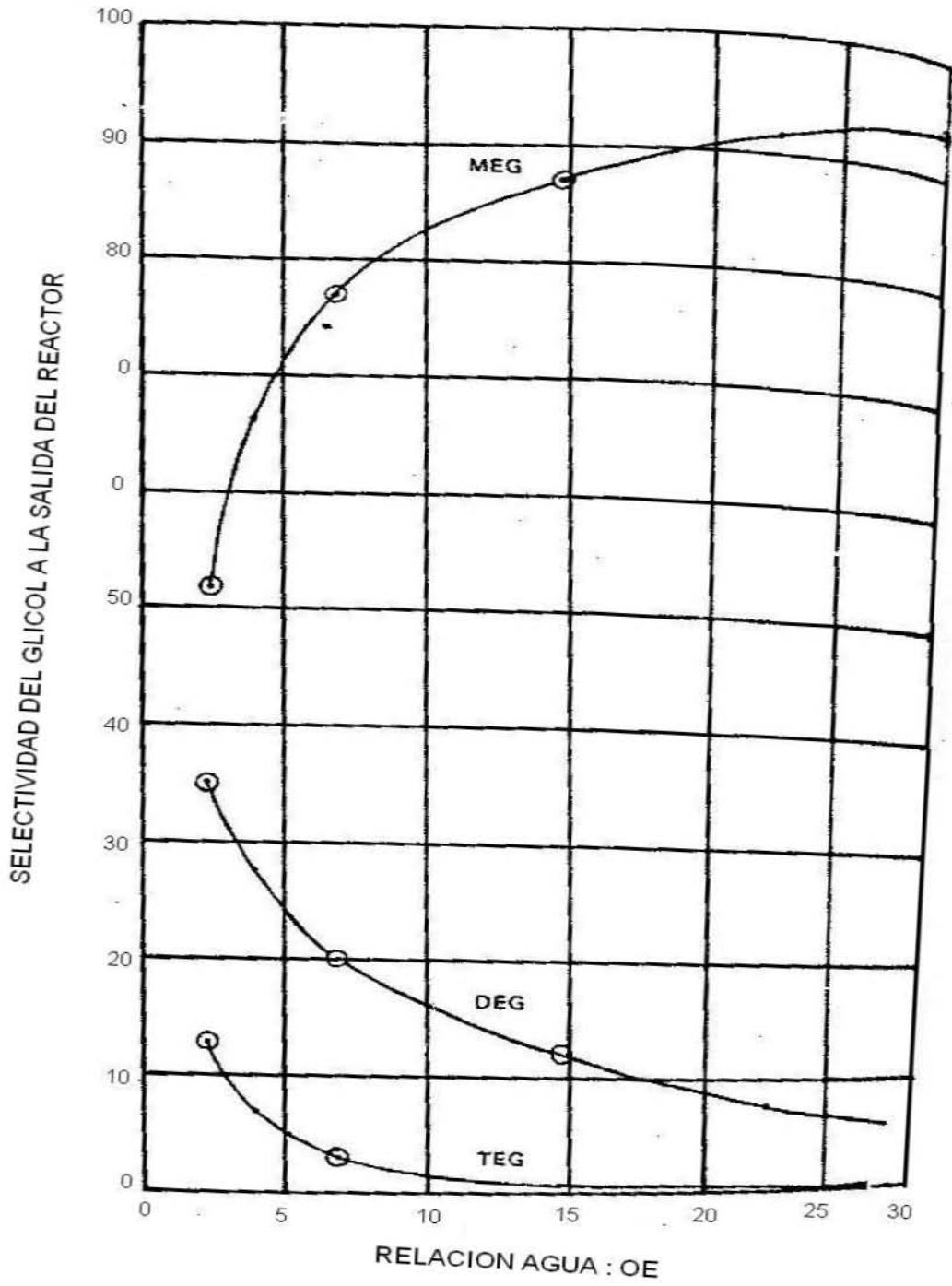


Figura 2.1 Relación H₂O : OE en el reactor de monoetilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG) y trietilenglicol TEG)⁷.

Debido al rápido crecimiento de la capacidad del glicol y su producción, el interés mas grande es la producción de (MEG) y no la de los glicoles superiores así se pone mayor énfasis en la catálisis ácida.

Las constantes de velocidad de reacción para condiciones ácidas-neutras sobre un rango de temperaturas a diferentes pH's se muestran en la Fig. 2.2. Las energías de activación medidas para la reacción de óxido de etileno con agua son 19 kcal/ mol no catalizado y 18 kcal/ mol catalizado con H₂SO₄. Se puede notar que la energía de activación es ligeramente menor;el que hace que aumente la velocidad de reacción es el pH al que se esta trabajando.

Esto quiere decir que la conversión a MEG aumenta, en cuanto disminuye el pH por que aumenta su velocidad de reacción para transformar el óxido de etileno a MEG y además de que requiere menor temperatura.

La reacción es de seudo primer orden debido al gran exceso de agua como reactivo la reacción inicial es muy rápida generándose una gran cantidad de calor que hace que aumente la velocidad de reacción.

Las constantes de velocidad varían con la concentración del catalizador y son proporcionales a la concentración del catalizador excepto a bajas concentraciones donde puede haber una distribución muy pobre.

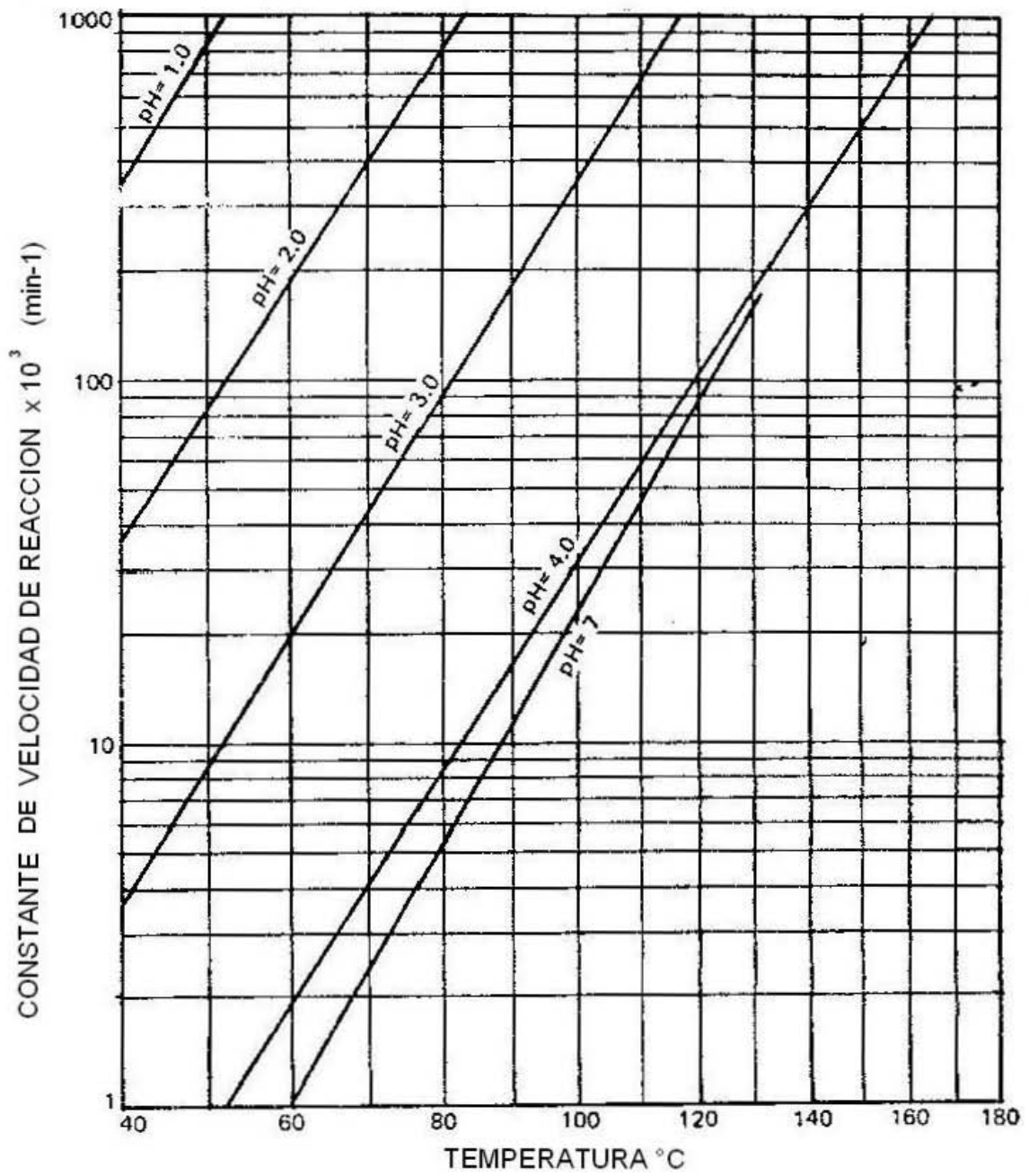


Figura 2.2 Velocidad de reacción vs temperatura para la reacción de hidratación⁵.

2.2 Selección del catalizador

Para la selección del catalizador se ha intentado con diferentes de estos, pero se encontró que el más utilizado es el ácido sulfúrico; a continuación se describen algunas de las razones de esto haciendo una comparación con otro catalizador.

Las resinas intercambiadoras de iones tienen un número mayor de ventajas prácticas. Los iones catalíticos están ligados a un anión que es altamente insoluble y forma parte de la resina. La resina se comporta entonces como un ácido altamente disociado pero insoluble. Los reactivos deben difundirlo, reaccionan en presencia de los iones de hidrogeno en la superficie y adentro de los poros de la resina después los productos se difunden hacia la solución.

Las resinas intercambiadoras de iones comparadas con un ácido soluble tienen ventajas obvias como la que el catalizador es fácilmente removido por filtración y puede ser usado repetidamente; los productos no se contaminan dado que el anion de la resina es inerte a la reacción; ocurre una pequeña corrosión en el equipo y puede ser posible la operación continua del reactor. La resina aumenta la temperatura de operación de 150 a 250°C y la presión de operación es de 1 a 14 atm.

El Ácido sulfúrico se adiciona en concentraciones de 0.5-1.0% H_2SO_4 esto aumenta la velocidad de reacción pero el ácido queda como impureza después de la reacción, este debe separarse para ello se usa una resina de intercambio aniónica. La catálisis es homogénea por que se lleva acabo en condiciones relativamente suaves uno de los problemas de esta catálisis es que se queda el catalizador en el producto y hay que separarlo de manera inmediata ya que el catalizador es un ácido y ocasiona corrosión este proceso se lleva acabo a través de una resina de intercambio aniónica.

Los rendimientos de monoetilenglicol en un rango de temperatura de 20 – 50°C usando ácido sulfúrico como catalizador fueron de 10 A 12% mayores, que sin el uso del catalizador en cambio; con la resina da un rendimiento de 6 al 8% mayor que sin catalizador, Se debe considerar que la constante de velocidad de los productos de reacción se encuentra íntimamente ligada con los rendimientos que se pueden obtener; el rendimiento se ve reflejado debido a que el pH baja con el uso del catalizador y esto afecta la posición del equilibrio desplazándolo hacia los productos por este motivo es mas utilizado el ácido sulfúrico por el rendimiento que tiene. Esta es la comparación principal ya que ningún otro catalizador da mejor rendimiento.

El uso potencial de otros ácidos tales como el oxálico y el tricloroacético ha sido propuesto para reducir el problema de la neutralización pero da un rendimiento muy pobre.

En 1959, la reacción catalizada con ácido reportada fue la más comúnmente usada, pero por 1968 se concluyó que no había aun evidencia que mostrará que fuera el caso. Se cree que la mayoría de las plantas usaban reacciones de hidratación no catalizada; esto por la remoción del ácido ya que era demasiado complejo y costoso.

Un acercamiento de interés para evitar los problemas asociados con el uso de ácidos libres involucran resinas de intercambio iónico en sistemas heterogéneos sólido-líquido, aunque las resinas acidificadas se reportaron como solo un décimo de activas que el mismo número de equivalentes del ácido sulfúrico, su uso fue creído comercialmente fehaciente y se propuso usar una resina o un lecho fluidizado sólido-líquido. Pero no hay indicación en la literatura de que tales procesos se hayan empleado comercialmente.

También se estudió la hidratación del óxido de etileno sobre un catalizador de plata óxido-alúmina, pero los resultados fueron demasiado pobres (80% de rendimiento a una conversión del 20%) para ser de interés; por este motivo el ácido sulfúrico (H_2SO_4) es el más utilizado como catalizador.

2.3 Análisis del agua de alimentación

El agua es una sustancia que a la temperatura media es un líquido normalmente inodoro, insípido e incoloro, salvo en grandes cantidades. Está compuesto de dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno (H_2O) en los que se descompone a temperaturas elevadas.

El agua natural contiene pequeñas cantidades de agua pesada, gases y sólidos (principalmente sales), en disolución. Por este motivo la calidad del agua es importante en nuestro proceso ya que si contiene gran cantidad de minerales y sales puede presentar serios problemas en los equipos.

El agua en la industria es uno de los insumos más importantes. Interviene en un sin número de procesos: para enfriar, para diluir, para lavar otros ingredientes o en la transformación de los productos.

La pureza del agua requiere cuidado especial, cuando interviene directa o indirectamente en el proceso. La eliminación de sales del agua industrial, proveniente de ríos, lagunas o presas es de gran importancia pero para ello se tiene que ver el requerimiento deseado.

El principal problema esta en los contaminantes inorgánicos que se incrustan en la costosa maquinaria, o que alteran el proceso productivo donde se utilizan.

La industria de los semiconductores, maquinaria de corte por agua, torres de enfriamiento, agua para alimentar calderas, procesos químicos, etc., requieren de agua libre de sales y minerales. Por este motivo se tiene analizar en primer lugar que tipo de tratamiento se le debe dar y cual seria el requerimiento optimo para el proceso de la obtención de MEG por medio de la tecnología Scientific Design Co; Inc.

2.3.1 Tipos de Agua y selección del tratamiento

Agua Suavizada: es un producto libre de dureza de calcio o de magnesio, mediante procesos de filtrado y de resinas para así, darle la libertad de trabajar en sistemas de enfriamiento, evitar incrustaciones y evitar deterioro de materiales en proceso.

Agua Destilada: este producto cuenta con la característica primordial que la conductividad se encuentra en bajo rango, es especial para procesos directos con el material o la materia prima y en mezclas químicas.

Agua Bi Destilada: en este tipo el proceso es doble dejando el agua en niveles óptimos para mezclas donde es necesario una homogenización perfecta en emulsiones base agua o con aceites solubles, en sistemas de enfriamiento nuevos o lavado electrolítico.

Agua Desmineralizada: este tipo en especial esta totalmente libre de minerales por lo cual cuenta con una conductividad menor a la unidad, es utilizada en procesos en calderas especiales para la producción de energía eléctrica como uso principal, para el contacto directo con piezas metálicas con emulsiones o pinturas, procesos tandem, cepillado, y galvanoplastía en la industria del acero.

Agua Desionizada: este tipo de agua es utilizado para evitar precipitaciones

dentro de homogenizaciones muy especiales como en la industria metalúrgica, en procesos con rayo láser, tarjetas electrónicas, rayos infrarrojos y equipos especiales.

El tipo de tratamiento que se requiere es el desmineralizado debido a la calidad de agua disponible, para evitar el incrustamiento en el equipo que es de un costo muy elevado y no tapan las tuberías; ya que esta es proveniente de la recirculación del proceso.

En la actualidad la desmineralización es efectuada por medio de un sistema de osmosis inversa este resulta ser un sistema práctico, libres de manejo de regenerantes y con capacidad de producción continúa.

Este proceso se basa en la circulación forzada del agua a través de una membrana semipermeable. Si la presión ejercida es superior a la presión osmótica, la membrana actúa como barrera para las sales y/o moléculas, rechazándolas. Se obtienen entonces dos corrientes: una libre de sales (permeado) y la otra concentrada en sales (rechazo).

El desarrollo alcanzado en los últimos años por las membranas semipermeables presenta una solución muy ventajosa como consecuencia de su bajo costo operativo, alta confiabilidad, bajo mantenimiento y su facilidad de operación.

La operación de las unidades de Osmosis Inversa es continua e interrumpida, requiriendo un mínimo consumo de productos químicos y mano de obra para su atención.

Normalmente estos equipos se pagan solos con los ahorros que se obtienen de gastar menos en productos de limpieza, detergentes, suavizantes, gas, energía eléctrica, etc.

2.3.2 Alimentación del OE

En la alimentación de OE viene ya con un grado de pureza que es óptimo para que se adicione, del tanque al reactor, este no lleva un tratamiento especial para su alimentación ya que se tiene mucho cuidado desde el inicio por que es una materia prima muy delicada ya que se polimeriza violentamente si se contamina con sustancias alcalinas, ácidas con óxidos metálicos o cloruros.

El OE con agua forma hidratos sólidos con puntos de fusión entre 0 °C y 11 °C para concentraciones entre el 10 y el 80 por 100 en peso, que flotan sobre el agua y desprenden vapores inflamables.

Por este motivo es que no lleva ningún tipo de tratamiento además de que no tiene fluctuaciones en su composición para la reacción que se lleva acabo con el agua pero hay que tener ciertos cuidados en el manejo del OE que se mencionan posteriormente en las variables de proceso.

3. Generalidades del reactor

Un reactor químico es una unidad procesadora diseñada para que en su interior se lleve a cabo una o varias reacciones químicas. Dicha unidad procesadora esta constituida por un recipiente cerrado, el cual cuenta con líneas de entrada y salida para sustancias químicas, además esta gobernado por un algoritmo de control.

El reactor químico tendrá como funciones principales:

- Asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactantes en el interior del aparato, para conseguir la mezcla deseada de las fases presentes.
- Proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre las sustancias y con el catalizador, en su caso, para conseguir la extensión deseada de la reacción.
- Permitir condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar en el grado y a la velocidad deseada, atendiendo a los aspectos termodinámicos y cinéticos.

3.1 Tipos de reactores químicos

Existen infinidad de tipos de reactores químicos y cada uno responde a las necesidades de una situación en particular, entre los tipos más importantes, más conocidos y mayormente utilizados en la industria se pueden mencionar los siguientes:

Reactor discontinuo: Es aquel en donde no entra ni sale material durante la reacción, sino mas bien, al inicio del proceso se introducen los materiales, se lleva

a las condiciones de presión y temperatura requeridas, se deja reaccionar por un tiempo preestablecido, luego se descargan los productos de la reacción y los reactantes no convertidos. También es conocido como reactor tipo Batch.

Reactor continuo: Mientras tiene lugar la reacción química al interior del reactor, éste se alimenta constantemente de material reactante y también se retiran ininterrumpidamente los productos de la reacción.

Reactor semicontinuo: Es aquel en el cual inicialmente se carga de material todo el reactor y a medida que tiene lugar la reacción, se van retirando productos y también incorporando más material de manera casi continúa.

Reactor tubular: En general es cualquier reactor de operación continua, con movimiento constante de uno o todos los reactivos en una dirección espacial seleccionada y en el cual no se hace ningún intento por inducir al mezclado. Tienen forma de tubos, los reactivos entran por un extremo y salen por el otro.

Tanque con agitación continua: Este reactor consiste en un tanque donde hay un flujo continuo de material reaccionante desde el cual sale continuamente el material que ha reaccionado. La agitación del contenido es esencial, debido a que el flujo interior debe estar en constante circulación y así producir una mezcla uniforme.

Reactor de lecho fluidizado: Se utiliza para reacciones donde intervengan un sólido y un fluido (generalmente un gas). En estos reactores la corriente de gas se hace pasar a través de las partículas sólidas, a una velocidad suficiente para suspenderlas, con el movimiento rápido de partículas se obtiene un alto grado de uniformidad en la temperatura evitando la formación de zonas calientes.

Reactor de lecho fijo: Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, cilíndricas, esféricas, etc. En algunos casos, especialmente con catalizadores metálicos como el platino, no se emplean partículas de metal, sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho está constituido por un conjunto de capas de este material.

Reactor de lecho con escurrimiento: En estos reactores el catalizador sólido está presente como en el lecho fijo. Los reactivos se hacen pasar en corrientes paralelas o a contracorriente a través del lecho.

Reactor de lecho de carga móvil: Una fase fluida pasa hacia arriba a través de un lecho formado por sólidos. El sólido se alimenta por la parte superior del lecho, se mueve hacia debajo de la columna y se saca por la parte inferior.

Reactor de burbujas: Permiten hacer burbujear un reactivo gaseoso a través de un líquido con el que puede reaccionar, porque el líquido contiene un catalizador disuelto, no volátil u otro reactivo. El producto se puede sacar del reactor en la corriente gaseosa.

Reactor con combustible en suspensión: Son similares a los reactores de burbujeo, pero la fase "líquida" está formada por una suspensión de líquidos y partículas finas del catalizador sólido.

Reactor de mezcla perfecta: En este reactor las propiedades no se modifican ni con el tiempo ni con la posición, ya que suponemos que estamos trabajando en estado de flujo estacionario y la mezcla de reacción es completamente uniforme.

El tiempo de mezcla tiene que ser muy pequeño en comparación con el tiempo de permanencia en el reactor. En la práctica se puede llevar a cabo siempre que la mezcla fluida sea poco viscosa y esté bien agitada.

Reactores de recirculación: Pueden ser con dispositivo separador, cuando se toma parte de la corriente de salida y se llevan directamente a la entrada del reactor. Sin dispositivo separador, cuando en la salida del reactor colocamos un dispositivo separador que hace que se separen reactivos y productos, luego los reactivos se recirculan de nuevo al reactor.

Reactores de membrana: Son aquellos que combinan la reacción y la separación en una sola unidad; la membrana selectivamente remueve una (o más) de las especies reactantes o productos. Estos reactores han sido comúnmente usados para aplicaciones en las cuales los rendimientos de la reacción están limitados por el equilibrio.

Fermentadores: Este tipo de reactores utilizan hongos, los cuales forman un cultivo, el cual a su vez se transforma en una “sopa” espesa que contiene crecimientos filamentosos. Un ejemplo se encuentra en la fabricación de antibióticos como la penicilina.

Reactor lecho de goteo: Este tipo de reactor supone la existencia de un flujo continuo de gas y otro de líquido hacia abajo sobre un lecho fijo de partículas sólidas catalíticas, las características de las partículas sólidas y de su empaquetamiento, junto con los caudales y propiedades de las dos corrientes de fluidos determinarán el régimen de flujo del reactor y también sus propiedades fluido-dinámicas.

Reactor tipo torre: En este tipo de reactores el gas se dispersa mediante distribuidores o aspersores exclusivamente, ya que no hay agitación mecánica, su ventaja es que hay ausencia de partes móviles y su desventaja es que se produce caídas de presión considerables.

Reactor tipo flujo: Operan en continuo se alimenta de forma continua por un extremo y los productos se recogen de forma continua por el otro, la condición es que todas las moléculas de la corriente de salida han tenido el mismo tiempo de residencia dentro del reactor.

También se pueden mencionar los reactores isotérmicos, que son aquellos que trabajan u operan a una misma temperatura constante y también los reactores isobáricos, que son aquellos que trabajan u operan a una misma presión constante.

3.3 Análisis del reactor

La tendencia del reactor es hacia el tiempo de residencia mas corto particularmente para alimentaciones líquidas. Esta tendencia se ha acelerado por el incremento en el uso de óxido de etileno como alimentación. Como se mencionó la clave en la consideración del diseño esta basada en la reacción y en el uso del catalizador. La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción y el tiempo de residencia son los factores que están íntimamente ligados, ya que para un tiempo de residencia dado se tiene una temperatura óptima.

La producción de MEG para ciertas condiciones pasa por un máximo definido cuando la temperatura se incrementa; debido a que si se utiliza catalizador no debe sobrepasar los 170°C ya que el producto polimeriza a diferencia de cuando no se ocupa catalizador por que en estas condiciones puede llegar hasta los 230°C. A otras temperaturas de nivel inferior la conversión es lenta o incompleta, en el tiempo de residencia asignado. El rango de operación, con respecto a la temperatura depende también de otras variables como son; la composición del catalizador la edad del mismo cuando se lleva en medio ácido la reacción y el tiempo de residencia.

Sintetizando, la temperatura de reacción debe incrementarse si se quiere tiempos de residencia mas cortos ya que esta permite que aumente la velocidad de reacción y así poder mantener la producción en un alto rendimiento.

Los efectos de la composición de la alimentación, algunos estudios demuestran que la composición de la alimentación es un factor importante para los procesos y su operación. Estos estudios se basan en el análisis del reactor de MEG, por lo cual se hará un comentario de dicho análisis.

La preparación de MEG por hidrólisis de la fase líquida del óxido de etileno pueden dar reacciones secundarias, las cuales convierte algo del MEG a una serie de poliglicoles, así es que tendremos un rendimiento mas favorable si se considera lo siguiente; si la reacción se lleva a cabo en el reactor tipo columna no es tan bueno como el reactor tipo flujo para obtener altos rendimientos de MEG.

El tiempo de residencia en el reactor es de 1hr sin la presencia del catalizador y de 30 min. en presencia de este, esto permite que la conversión del óxido de etileno a etilenglicol sea en un 90% en ambos casos.

3.4 Condiciones de Operación

La temperatura, presión, tiempo de residencia, catalizador y el criterio económico son los factores que se tienen que tomar para el diseño del reactor así como el tipo de material utilizado para su fabricación. A continuación se muestran los valores óptimos para la obtención de monoetilenglicol reportados en la literatura¹³.

Producción de etilenglicol				
Catalizador	T(°C) operación	P (atm) operación	Tiempo de residencia (hr)	Alimentación
Ninguno	140 - 230 °C	30 – 40 atm	1 hr	Agua – Ox. de etileno

1.0% H ₂ SO ₄	70 - 160 °C	1 atm	½ (hr)	Agua – Ox de etileno
-------------------------------------	-------------	-------	--------	----------------------

3.5 Selección del Reactor

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

Reactor tipo torre

Reactor de flujo

Reactor tanque con agitador.

Estos reactores produjeron diferentes resultados para diferentes concentraciones de alimentación de los cuales concluimos, que de los tres reactores el que da mejores selectividades es el reactor de tipo flujo pistón ya que es el que presenta una solución a los problemas surgidos con los demás tipos de reactores.

El reactor tipo torre también es de los más utilizados además de que da altas selectividades como el reactor tipo flujo pistón pero su limitante es que debe haber una planta de producción de óxido de etileno aunada para la producción de glicoles, subsecuentemente, esto quiere decir que las dos plantas se encuentran en serie para la producción de etilenglicol. Debido a que es un reactor de diseño muy especial se mencionará dicho volumen reportado en la literatura⁵.

3.6 Desarrollo del diseño del reactor

Los siguientes son los pasos a seguir en el desarrollo del diseño del reactor y pueden ser un medio de lograr la organización y el orden de un diseño mecánico del reactor.

-
- 1.- Determinar el volumen del reactor.
 - 2.- Materiales de construcción. Los metales que se escojan, deben resistir los efectos de corrosión, deben tener suficiente resistencia para poder soportar la temperatura y presión de diseño, además deben conducir a un diseño práctico. Una selección inteligente del material, asegura bajos costos de mantenimiento y bajos costos iniciales.

3.6.1 Volumen del reactor.

Para diseñar el reactor se tienen que tomar en cuenta las condiciones de operación anteriores además de cuantas toneladas se van a producir al año este es el factor limitante para el calculo del volumen a demás de la relación Agua/OE que se utilice, por este motivo el reactor puede tener un volumen variable. En cálculos teóricos de la literatura se ha encontrado que el volumen del reactor es de 2500 L (93000 TPA) pero hay que recordar que esto es un estimado y no un cálculo riguroso por lo que no es muy confiable. (En el anexo 1 se muestra el cálculo analítico para dicho reactor encontrado en la literatura)⁷. Además de que se ve la relación del catalizador con el volumen total ya que este se adiciona con respecto al volumen neto del reactor considerando la masa del agua como la del OE.

3.6.2 Selección del material más adecuado

La selección de materiales para este equipo; esta basado en los estudios metalograficos que aparecen en los códigos establecidos para este fin; existiendo algunas reservas por parte de los fabricantes, con respecto a datos y procesos que han obtenido a través de su experiencia, sin embargo la selección que se haga basándose en los datos existentes es correcta para el caso específico de que se trate.

Después de estudios profundos y largas experiencias se han obtenido materiales para equipo, que satisfacen las condiciones de servicio que requieren actualmente las industrias modernas, como son temperatura, presión, corrosión, etc.; para lo cual es necesario seleccionar el material que reúna las características físico-químicas mas apropiadas.

Desde el punto de vista riguroso puede decirse que la selección del material debe estar basado principalmente en un factor bien establecido de la temperatura a la que vaya a trabajar ya que no es correcto que esta exceda en alto grado a la temperatura de diseño del material.

Cuando algunos materiales se encuentra que sus propiedades físicas son mayores o aproximadamente iguales a las que tiene la temperatura ambiente, estas pueden ser tomadas como base para el diseño.

La selección de materiales para equipo, que trabajan a altas presiones, no presentan problema difícil, de muchos años atrás, se ha diseñado equipo que trabaja bajo presiones altas pero a temperatura ambiente, y no se han encontrado dificultades particulares para obtener los materiales necesarios para tal servicio, no sucediendo lo mismo cuando se trata de equipo que trabaja a una presión moderada y temperatura de 500°C o mayores donde se debe estudiar cada caso particular.

Al tratar de determinar el material mas adecuado para un equipo que va a trabajar con una temperatura mas o menos elevada debe estudiarse las propiedades físicas del metal o la temperatura de operación, sin embargo, las mejores propiedades físicas no son el único criterio que debe seguirse, pues el poder antioxidante del material es otro factor decisivo; resumiendo, se puede decir que la mejor selección del material se basa en la combinación de buenas

propiedades físicas, suficiente estabilidad química para obtener un servicio satisfactorio y una larga vida del equipo.

El acero es el material más común y versátil de los empleados en la industria, es el material mas utilizado en las plantas de procesado además de que se pueden hacer aleaciones para diferentes tipos de requerimientos ya sea corrosión, altas temperaturas, bajas temperaturas, resistencia a la tracción etc.

Aplicaciones

Las aplicaciones del acero al carbón se puede discutir en base a su clasificación, se dividen en: estructurales, tratamiento térmico, mecanizado y conformación en frío.

Estructurales

En esta se incluye solamente aquellos empleos en los que el diseño se basa en las propiedades mecánicas del acero en estado laminado. Estas propiedades dependen principalmente del contenido de carbono y magnesio del acero. La especificación A-7 es la especificación mas común (ASTM). La A-36 tiene un límite elástico. La A373 se usa para aplicaciones en soldadura. La A306 cubre un número de niveles de resistencia que pueden ser deseables para aplicaciones específicas.

Tratamiento térmico

Los aceros al carbón son de temple superficial, no pueden ser totalmente templados, sin embargo pueden tener una dureza superficial.

Mecanizado

Una adición de azufre mejora considerablemente la mecanizabilidad. El fósforo y el nitrógeno que se encuentran presentes en los aceros. También puede añadirse plomo para mejorar su maquinabilidad en un 20%. (el plomo se adiciona según el código ASTM, ASME, API debido a la toxicidad del plomo pero esto se hace en partes muy pequeñas)

Conformación en frío

El acero efervescente, bajo en carbón, tiene características excelentes para su deformación en frío y se emplea para conformado en frío severo. Los grados que contienen más de un 0.30% de carbono requieren, generalmente ser recocidos antes del conformado en frío.

3.6.4 Normas y especificaciones de materiales.

Son obvios los beneficios que se derivan del consenso establecidos respecto a las normas que definen las propiedades y la composición química de los materiales. Dichas normas permiten que tanto los diseñadores como los usuarios trabajen con la confianza de que los materiales empleados tendrán las propiedades mínimas esperadas. Los diseñadores y los usuarios tendrán también la certidumbre de que los materiales serán comparativamente iguales aunque se compren a diferentes proveedores. A su vez los productores de materiales podrán también confiar en que los materiales que producen dentro de una norma aceptada tendrán un mercado fácil y por esto mismo lo producen eficientemente en grandes fábricas.

3.6.5 Selección de la aleación

La idoneidad de una aleación para servicios, a la temperatura y presión de operación, depende de las propiedades inherentes en la composición de la aleación y de las condiciones de aplicación. La estructura cristalina, la densidad, la conductividad térmica, la resistividad eléctrica, el coeficiente de dilatación térmica,

la estabilidad estructural, el intervalo de temperaturas de fusión y la presión de vapor son propiedades físicas básicas para las composiciones de aleaciones individuales e inherentes a ellas.

El objetivo básico es seleccionar el material que sea más económico y que cumpla los requerimientos del proceso. La mejor fuente de datos es una experimentación bien fundamentada en una unidad de proceso idéntica. Si faltan tales datos, se pueden buscar otras fuentes, como la experimentación en plantas piloto o de escala reducida donde se llevarán a cabo ensayos de corrosión, ensayos de laboratorio con fluidos del proceso real, o ensayos de corrosión en soluciones sintéticas. Los datos de esas fuentes alternativas (que se han enumerado en orden de fiabilidad decreciente) deben evaluarse apropiadamente, considerando hasta que punto de ensayo determinado puede fallar en la reproducción de las condiciones reales en una unidad de operación. Se debe poner atención especial en las posibles diferencias entre las pruebas estáticas de laboratorio y el dinamismo de una planta, así como en las trazas de las impurezas (p.ej., los cloruros en los sistemas de acero inoxidable), lo que puede cambiar drásticamente la corrosividad del sistema. También se deben considerar la posibilidad de ataque agudo localizado, como las picaduras, la corrosión por requisitos o la corrosión bajo tensión.

Las velocidades de corrosión tolerables son un factor importante y varían según los equipos. Se puede permitir una corrosión apreciable para los tanques y las líneas, si se prevé y se deja margen para ella en el diseño del espesor, pero no se puede permitir esencialmente ninguna corrosión en las mallas de alambre finas, los orificios y otros puntos en que los cambios pequeños de dimensión sean críticos.

Para el caso particular que se trata este diseño en el que las condiciones de operación se revisaron en la sección 3.4. Las tablas 3.6.1 y 3.6.2 se refieren al tipo de material específico que se debe utilizar la sociedad americana para pruebas y

materiales (ASTM) recomienda el uso de acero inoxidable austenítico tipo AISI 316 debido a que el sistema se ve afectado por acción química únicamente que es la corrosión del sulfúrico y el agua dulce siendo la mas drástica la del ácido.

Las otras variables intervienen pero no son las más relevantes en la selección del material.

Propiedades generales de corrosión para diversos materiales¹².

Clasificaciones

0 : No apropiado.

1 : Malo a regular.

2 : Regular para condiciones moderadas.

3 : Regular a bueno.

4 : Bueno cuando las alternativas superiores no sean económicas.

5 : Bueno a excelente.

6 : Normalmente excelente.

MATERIALES	MEDIOS NO OXIDANTES O REDUCTORES				Líquidas				Gases						
	Soluciones Alcalinas como:		Medios Oxidantes		Aguas Naturales		Medios industriales comunes		Vapor		Gases de hornos con contenidos de sulfuros		Aire		
	Soluciones neutras de sales clorhídrico que pueden ser:	Alcalis moderados y cáusticos amoníaco y aminos ácidos	Soluciones neutras o alcalinas de hidroxido amoníaco y aminos ácidos	Soluciones neutras o alcalinas de per sulfatos ferrico oxidos cromatos	Abastecimientos de agua dulce	Agua de mar	Humedo condensado	Seco a altas temperaturas	Reductor	Oxidante	Medios industriales comunes	Medios industriales comunes	Medios industriales comunes	Medios industriales comunes	
Acero inoxidable ferrítico. 17 por 100 de Cr	4	4	6	5	6	0	4	6	1	4	5	6	3	2	4
Acero inoxidable austenítico 20 por 100 Cr; 29 por 100 Ni; 2.5 por 100 Mo; 3.5 por 100 Cu	6	5	6	5	6	2	6	6	4	6	6	6	2	4	6
Acero inoxidable austenítico 18 por 100 Cr; 12 por 100 Ni; 2.5 por 100 Mo	4	5	6	5	6	1	6	6	3	5	6	6	2	4	6
Acero inoxidable austenítico 18 por 100 Cr, 8 por 100 Ni	3	4	5	6	6	0	6	6	2	5	6	6	2	3	5
Incoloy 825 aleación (Ni, Fe, Cr) (40Ni; 21Cr; 3Mo; 1.5Cu resto Fe)	6	5	6	5	6	2	6	6	4	6	6	6	2	5	6

Tabla 3.6.1 Propiedades generales de corrosión para diversos materiales¹².

Tipo AISI	UNS	Composición, % †							Propiedades mecánicas ‡			
		Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	Otros	Límite elástico, ksi (MPa)	Resistencia a tracción, ksi (MPa)	Alargamiento (%)	Dureza, HB
201	S20100	16-18	3.5-5.5		0.15	1.0	5.5-7.5	0,25 N	55 (379)	115 (793)	55	185
202	S20200	17-19	4-6		0.15	1.0	7.5-1.0	0,25 N	55 (379)	105 (724)	55	185
301	S30100	16-18	6-8		0.15	1.0	2.0		40 (276)	105 (724)	55	165
302	S30200	17-19	8-10		0.15	1.0	2.0		35 (241)	90 (621)	60	150
302B	S30215	17-19	8-10		0.15	2.0-3.0	2.0		40 (276)	90 (621)	50	165
303	S30300	17-19	8-10	0.6	0.15	1.0	2.0	0,15 S§; 0,2 P	35 (241)	90 (621)	50	160
303Se	S30323	17-19	8-10		0.15	1.0	2.0	0,15 Se§; 0,2 P	35 (241)	90 (621)	50	160
304	S30400	18-20	8-10,5		0.08	1.0	2.0		35 (241)	82 (565)	60	149
304L	S30403	18-20	8-12		0.03	1.0	2.0		33 (228)	79 (545)	60	143
304N	S30451	18-20	8-10,5		0.08	1.0	2.0	0,10-0,16 N	48 (331)	90 (621)	50	180
308	S30800	19-21	10-12		0.08	1.0	2.0		30 (207)	85 (586)	55	150
309	S30900	22-24	12-15		0.20	1.0	2.0		40 (276)	95 (655)	45	170
309S	S30908	22-24	12-15		0.08	1.0	2.0		40 (276)	95 (655)	45	170
310	S31000	24-26	19-22		0.25	1.5	2.0		45 (310)	95 (655)	50	170
310S	S31008	24-26	19-22		0.08	1.5	2.0		45 (310)	95 (655)	50	170
314	S31400	23-26	19-22		0.25	1.5-3.0	2.0		50 (345)	100 (609)	45	180
316	S31600	16-18	10-14	2.0-3.0	0.08	1.0	2.0		36 (248)	82 (565)	55	149
316L	S31603	16-18	10-14	2.0-3.0	0.03	1.0	2.0		34 (234)	81 (558)	55	146
316N	S31651	16-18	10-14	2.0-3.0	0.08	1.0	2.0	0,10-0,16 N	42 (290)	90 (621)	55	180
317	S31700	18-20	11-15	3.0-4.0	0.08	1.0	2.0		40 (276)	85 (586)	50	160
317L	S31703	18-20	11-15	3.0-4.0	0.03	1.0	2.0		35 (241)	85 (586)	55	150
321	S32100	17-19	9-12		0.08	1.0	2.0	(5 x C) Ti§	30 (207)	85 (586)	55	160
329	S32900	25-30	3-6	1.0-2.0	0.10	1.0	2.0		80 (552)	105 (724)	25	230
347	S34700	17-19	9-13		0.08	1.0	2.0	(10 x C)(Cb + Ta)§	35 (241)	90 (641)	50	160
348	S34800	17-19	9-13		0.08	1.0	2.0	(10 x C)(Cb + Ta)§ 0,20 Co	35 (241)	90 (621)	50	160

Tabla 3.6.2 Aceros Inoxidables austeníticos de forja estándar¹².

La composición química en % del material AISI 316 es la siguiente:

Cromo ----- 16 – 18
 Níquel ----- 10 – 14
 Molibdeno ----- 2.0 – 3.0
 Carbono ----- 0.08
 Silicio ----- 1.0
 Manganeso ----- 2.0

Por lo que respecta los aceros inoxidables austeníticos son tenaces y dúctiles, se pueden fabricar por cualquier método estándar sin embargo, los austeníticos no son fáciles de maquinar; se endurecen con el trabajado y se necesitan maquinas rígidas, cortes pesados y altas velocidades; pero las soldaduras se realizan con facilidad.

4. Descripción del proceso

Los efectos de las condiciones de reacción sobre la distribución de los distintos homólogos formados se pueden resumir como sigue: la variable más importante es la relación agua óxido de etileno, en las plantas de etilenglicoles, la formación de homólogos superiores (principalmente DEG y TEG) se disminuye utilizando grandes excesos de agua; aunque es deseable un mayor rendimiento de monoetilenglicol no hay que perder de vista que todo incremento en el exceso de agua se manifestará como mas agua reciclada en el sistema y mas agua que hay que quitar en la mezcla que sale del reactor, lo cual resulta en un incremento en el costo del equipo y servicios auxiliares, por lo que cuando se diseña el proceso, se debe buscar una relación óptima. Una relación molar agua / óxido de etileno comúnmente utilizada es de 10.

La distribución de productos a la salida del reactor no se ve muy afectada por la temperatura ni por la presión en rangos de interés comercial (70-160°C y 1-30 atm), así mismo, la distribución de productos de la reacción no catalizada como de la reacción en catálisis ácida es casi la misma, la catálisis básica promueve la formación de glicoles de alto peso molecular. Al ser la reacción exotérmica la temperatura de la mezcla tiende a aumentar unos 40°C.

Aunque la reacción se lleva acabo de forma no catalítica, el uso de catalizadores ácidos en la hidratación permite trabajar a temperaturas y presiones menores que en procesos no catalíticos, con la desventaja de que presenta problemas de corrosión, así como la remoción del ácido añadido.

Las materias primas son oxido de etileno y agua, a esta ultima se le puede dar un tratamiento de desmineralización, dependiendo de la calidad de agua disponible para el proceso.

4.1 DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO DE PRODUCCION DE ETILENGLICOL VIA HIDRATACION DEL OXIDO DE ETILENO

El agua de entrada es mezclada con el agua proveniente de la circulación hacia el tanque de alimentación (FA-02), para ser bombeada hacia el reactor de hidratación, siendo antes precalentada por la corriente de agua recirculada pero se ajusta con vapor hasta la temperatura de reacción aproximadamente 100°C con catálisis y a 200 cuando no se utilizó.

En el reactor de hidratación (DC-01), generalmente tipo torre o flujo, la reacción se lleva a cabo en fase acuosa y el tiempo de residencia es suficiente para que todo el óxido de etileno reaccione hacia glicol.

La reacción se lleva a cabo en forma catalítica o no catalítica obteniendo al final del reactor una mezcla de agua y etilenglicoles distribuidos aproximadamente entre un 90% de MEG, 9% DEG y 1% TEG y también polietilenglicol, pudiendo variar estos rangos dependiendo del tipo de tecnología utilizada.

La mezcla proveniente del reactor es alimentada a la primera parte de un evaporador de múltiple efecto (EV-01), el cual es calentado con vapor de alta presión, la etapa intermedia del evaporador (EV-02) operan exitosamente a baja presión, y la última del evaporador (EV-03) suele operar al vacío. El agua evaporada de esta sección es recuperada como condensados y alimentada junto con el agua de entrada al tanque de alimentación. Esta mezcla de glicol concentrado, también llamado glicol crudo, es conducida a una torre agotadora (DA-01) quitando el agua remanente y partes ligeras.

La mezcla de glicol libre de agua es fraccionada a una serie de torres de destilación (DA-02, DA-03) produciendo monoetilenglicol purificado y como subproductos dietilenglicol y trietilenglicol.

Este proceso es el más utilizado alrededor del mundo y es el único de importancia comercial, lo utilizan la generalidad de las plantas, principalmente las compañías que ofrecen la tecnología de este proceso son Scientific Design y

Shell, siendo la primera la que cuenta con mayor número de plantas instaladas (más de sesenta). Dow chemical y Union Carbide son propietarios de su tecnología pero no la ofrecen a la venta.

La planta de etilenglicoles puede encontrarse integrada o ser parte de una planta de óxido de etileno; es decir, se pueden encontrar varias combinaciones: que la producción total de la planta de óxido de etileno este destinada a la planta de glicol o bien, que parte del óxido de etileno se destine a otras plantas (por ejemplo de etanolaminas) o se comercialice de materia prima.

No obstante lo anterior, este proceso presenta las siguientes desventajas:

- El costo del equipo aumenta debido a que es mas grande por la relación molar que existe entre el oxido de etileno y el agua.
- El consumo de energía para retirar el gran exceso de agua que se le adiciona es alto, inclusive una gran parte del costo de la producción de glicoles se encuentra en retirar el agua excedente; es decir, una mayor conversión por el equipo requerido (por ejemplo torres de destilación) y costos de servicios auxiliares vapor.

4.2 Manejo y almacenamiento del MEG

El manejo y almacenamiento de los etilenglicoles es sencillo debido a sus altos puntos de flasheo y de ignición, baja presión de vapor y toxicidad. A partir de que no son corrosivos, se pueden almacenar ordinariamente en recipientes de acero al carbón construidos con los códigos correspondientes. Donde deba evitarse la contaminación con hierro (Ej., con el glicol de grado fibra) o es importante el color, se recomienda el acero inoxidable, aluminio o recipientes recubiertos con resina. Deben usarse resinas fenolicas de secado al aire, epoxyfenólicas o vinílicas.

No es práctico usar un gas inerte en el espacio de los tanques de almacenamiento de monoetilenglicol, a partir de que tienen bajas presiones de vapor y no son flamables. A partir de que es muy higroscópico, absorberá agua del aire.

De acuerdo a esto, si es almacenado por largos periodos y se requiere bajos contenidos de agua un gas inerte como nitrógeno será usado en el tanque.

El monoetilenglicol es relativamente viscoso incluso a temperatura ambiente, e incrementa rápidamente conforme cae la temperatura hasta que se congela a -12°C . Entonces, si se planea almacenaje exterior sobre el suelo en climas y temperaturas mas frías, es prudente aislar tanques, líneas y tal vez sea necesario instalar provisiones de calor en tales tanques y líneas.

4.3 Variables de proceso

Hay que tomar en cuenta que la hidratación del oxido de etileno, para la producción de monoetilenglicol (MEG) se efectúa en el reactor; y este para su construcción se tiene que tomar en cuenta diferentes factores algunos de estos se

tomaron en el capítulo 2 pero aquí se puntualizan como lo fundamental para el buen funcionamiento del proceso.

- Relación molar H_2O / OE.
- Si la reacción es catalizada.
- Si la reacción es no catalizada.
- Temperatura.
- Presión.
- Alimentación de la materia prima H_2O / OE.
- pH.

Relación molar H_2O / OE.

La reacción se suele efectuar con 1 a 10 exceso molar de agua en fase líquida a presión normal esto debido a que si baja la relación de agua con el óxido de etileno hay, mayor producción de glicoles mayores. (di, tri poliglicoles)

Si la reacción es catalizada

Si la reacción se efectúa en presencia de un catalizador ácido, tiene que ser en concentraciones de 0.5-1.0% H_2SO_4 en solución; con respecto a la relación de alimentación; se opera a una temperatura de 70 - 160 °C y una presión de 1 - 30 atm.

Si la reacción es no catalizada.

En este caso es sin la presencia del catalizador con una modificación en las presiones y temperaturas 140 hasta 230°C y 30-40 atm.

Temperatura.

La distribución de los productos casi no se ve afectada por la temperatura. Pero en la reacción si es de interés debido a que no se debe de operar a temperaturas mayores de 165°C con presiones de 1 a 30 atm. Ya que se produce una descomposición térmica (Carbonización de los glicoles). A temperaturas bajas los glicoles son muy viscosos y tienden hacer espuma.

Presión.

Otro de los factores importantes es la presión de la cual depende mucho la eficiencia del reactor, que interviene en el proceso, la presión se encuentra íntimamente ligada con la temperatura por lo que debe considerarse también en el diseño del reactor; cada uno de los procesos operan a una presión determinada de acuerdo a las características de cada uno de ellos. La presión no afecta en los productos cuando se lleva a cabo de forma catalítica pero cuando es sin catalisis la presión debe estar en un rango de 30 - 40 atm para que la reacción se lleve a cabo de forma optima.

Alimentación de la materia prima H₂O / OE.

La alimentación del OE se lleva de manera directa ya que no lleva ningún tipo de tratamiento ya que esta calidad de la materia prima se cuida desde el proceso de producción de este por que es una materia prima muy delicada por que reacciona fácilmente con agua, en medio ácido, alcalino, óxidos metálicos y cloruros además de que es explosivo con el aire por este motivo tiene que estar controlado en sus fluctuaciones en su composición inicial por este motivo se puede alimentar de manera constante sin un previo tratamiento.

A diferencia del agua dulce que se lleva a tratamiento debido a que tiene gran numero de contaminantes para la reacción como son sales, minerales y algunos

materiales inorgánicos por esto se le da un tratamiento de desmineralizado para retirar estos contaminantes y cuidar larga vida en el equipo, además de que la gran cantidad de agua que se maneja delimita en gran medida el tamaño del reactor.

Por otro lado hay que tener en cuenta que la capacidad es de 93000 (TPA) de producción de etilenglicol con esto se calcula el volumen del equipo principal que es el reactor, este se alimenta en régimen laminar ya que se tiene que esperar el tiempo de residencia en el reactor tipo flujo.

pH.

Es conveniente algunas veces tener un medio básico, pero sin exceder un pH mayor de 7 a 7.5, por que la solución de glicoles – agua tienden a formar espuma y emulsificaciones además de que se produce fácilmente glicoles superiores.

4.3.1 Precauciones que se deben tener con la alimentación del OE.

La alimentación es un factor importante para los procesos y su operación, esta se basa principalmente en el análisis del reactor del etilenglicol que se analizara en el siguiente capítulo.

La presión de la reacción se controla al nivel que limita o se evita la vaporización del óxido de etileno (OE) por factibilidad a su manejo para la mezcla de (OE) con el agua y los riesgos que este implica se muestran a continuación.

Riesgos del óxido de etileno

Riesgo de inflamación.-El óxido de etileno hierve, a presión atmosférica, a 10,7 °C, pero tiene un punto de inflamación de -17,8 °C. Los vapores de óxido de etileno forman mezcla explosiva con el aire desde el 2,6 hasta el 100 por 100 de

óxido de etileno (en las altas proporciones la descomposición exotérmica sustituye a la combustión).

El óxido de etileno es totalmente miscible con agua. Las disoluciones por encima del 1 por 100 de óxido de etileno desprenden vapores inflamables a temperatura ambiente (1 por 100 a 31 °C, 2 por 100 a 3 °C). En proporciones entre el 10 y el 80 por 100 de óxido de etileno en agua fría se forman hidratos con punto de fusión entre 0 °C y 11 °C que flotan en el agua y desprenden vapores inflamables.

Riesgo de descomposición.-El vapor de óxido de etileno puro se descompone explosivamente por detonación, con una fuente de ignición o si se calienta a 560 °C a 1 atmósfera (a 10 atmósferas se descompone a 450 °C, aproximadamente).La descomposición del óxido de etileno líquido puede producirse como consecuencia de una descomposición explosiva de vapor de óxido de etileno que genere altas presiones (por ejemplo, en tuberías).

Riesgo de polimerización.-La polimerización del óxido de etileno es fuertemente exotérmica y se auto acelera con la temperatura. Esto puede conducir a la vaporización del óxido de etileno no polimerizado y posterior descomposición explosiva del vapor.

La polimerización térmica se inicia alrededor de los 100 °C, pero la presencia de impurezas de muchos tipos cataliza la polimerización a temperatura ambiente: ácidos, bases, óxidos metálicos, cloruros de hierro, aluminio o estaño. El óxido de hierro es un catalizador suave de la polimerización, no se usan inhibidores de polimerización de óxido de etileno, por lo que la mejor protección es el almacenamiento refrigerado.

A temperatura ambiente y sin impurezas, se forma un polímero viscoso de bajo peso molecular, térmicamente estable, que puede obstruir válvulas, filtros y puntos muertos. El óxido de etileno se almacena en estado líquido, bien como

líquido refrigerado o bien como gas comprimido licuado a temperatura ambiente, pero siempre bajo presión de gas inerte (nitrógeno de pureza mínima 99,99 por 100).

La presión en el interior de los recipientes se mantendrá constante mediante aporte de gas inerte cuando tienda a bajar o venteando a una instalación de tratamiento o a un sitio alto y seguro cuando tienda a subir. Cuando se use nitrógeno la presión en el interior de los recipientes será tal que el punto de trabajo esté situado en la zona rayada que se indica en la figura 4.3 para la temperatura de trabajo. En ningún caso el llenado máximo del recipiente superará 0,78 kilogramos de óxido de etileno por decímetro cúbico del recipiente.

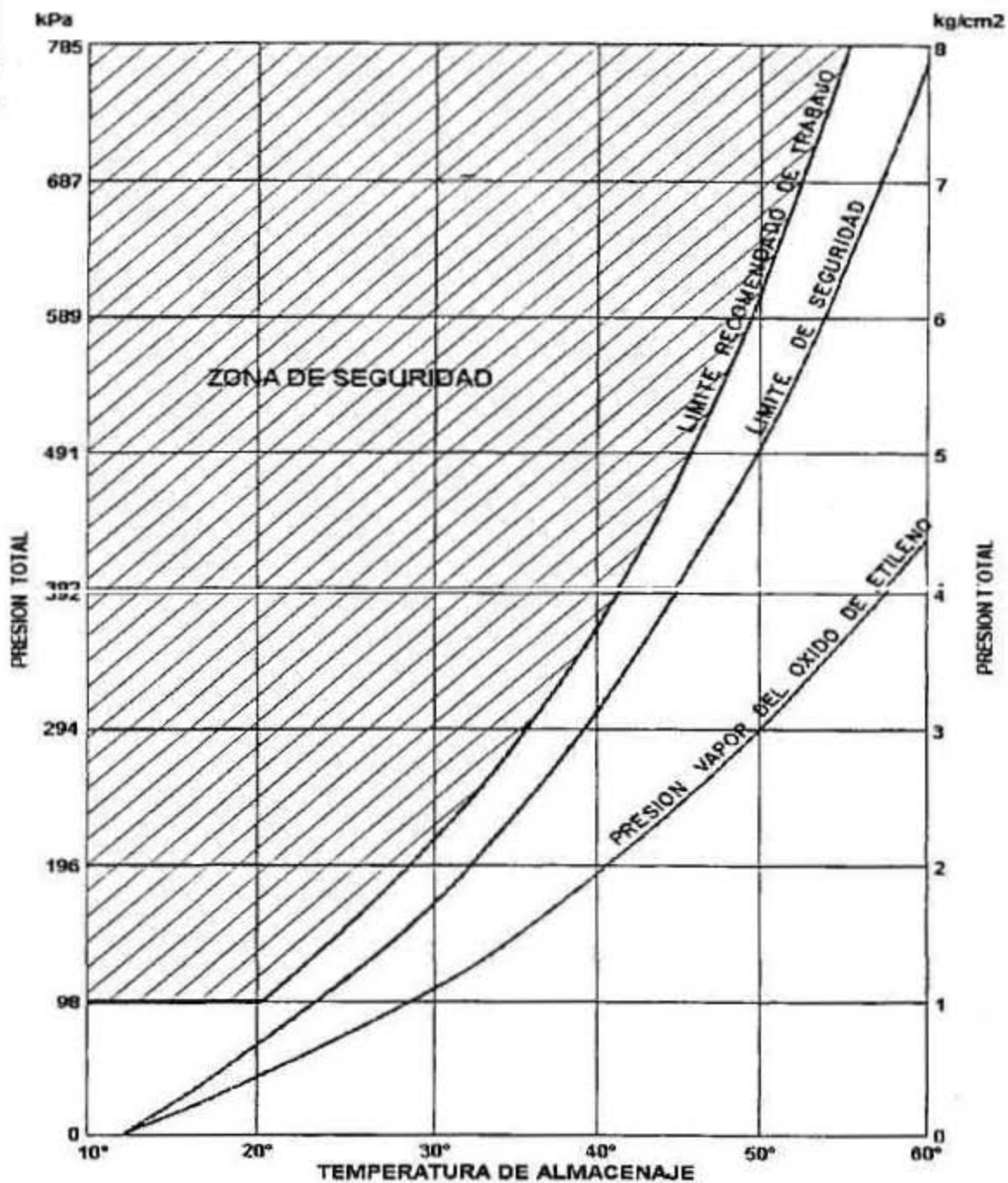


Figura 4.3 .- Condiciones de trabajo del oxido de etileno⁴.

Si el óxido de etileno líquido almacenado se mantiene refrigerado por debajo de la temperatura ambiente, el fluido con el cual el óxido de etileno efectúe el intercambio térmico cumplirá con estas condiciones:

1. La presión del fluido será inferior a la del óxido de etileno.
2. El fluido no contendrá productos o aditivos que en las condiciones de trabajo puedan reaccionar con el óxido de etileno polimerizándolo.

Sistema de bombeo de óxido de etileno líquido.

La circulación del óxido de etileno por tuberías en pequeñas cantidades se efectuará preferentemente por presurización con gas nitrógeno. Cuando la circulación se realice mediante bombas, los sistemas de bombeo deberán ser diseñados en forma que no se produzcan nunca aumentos excesivos de temperatura de la bomba.

Todas las bombas estarán equipadas con dispositivos de medición de temperatura del producto, situados en la propia bomba, en la impulsión de la bomba o en el circuito de recirculación, que accionarán el dispositivo de paro automático del equipo motriz cuando el líquido bombeado sufra un incremento de temperatura superior a 10 °C por encima de la temperatura normal de servicio. Las bombas irán dotadas, como mínimo, de un cierre mecánico.

Se evitarán las fuentes de ignición o calentamiento en la bomba que puedan dar lugar a la descomposición del producto.

Se evitará la vaporización, incluso la localizada, de óxido de etileno por bajo de la presión mínima positiva de aspiración de la bomba (NSPH) o que el nitrógeno disuelto en el óxido de etileno puede desprenderse en la tubería de aspiración de la bomba, cuando el diseño de la bomba comporte circulaciones internas de refrigeración de los mismos, cuyos conductos podrían obstruirse por las burbujas, con el consiguiente riesgo de recalentamiento y vaporización del óxido de etileno.

Evitar, en este caso, la aspiración por tubo buzo del recipiente, ya que se generarán burbujas en la tubería al sobrepasar la altura de la superficie libre del líquido en el recipiente, que no se redisolven.

Sólo se admitirá el uso de equipos de bombeo cuyo motor de accionamiento quede alojado dentro del mismo compartimiento en el que están los mecanismos de bombeo, si dispone de protecciones suficientes para prevenir los riesgos derivados del uso de este tipo de bombas, con paro automático, que deberán demostrarse en el proyecto.

5. Conclusiones

La producción de monoetilenglicol es muy importante para la industria química, debido a que se utiliza en la fabricación de productos de alto consumo como son anticongelante, descongelante para servicio aéreo, pinturas, dinamita, resinas, fluidos hidráulicos, capacitores, etc.

La reacción de hidrólisis para la producción de etilenglicol es muy importante por que de esta, depende el rendimiento junto con las variables de proceso, además de que define el tamaño del reactor el órgano esencial y por consiguiente el costo del equipo. Para maximizar la producción de monoetilenglicol la relación de Agua/OE debe ser grande pero esto se ve reflejado en el costo de la planta ya que los equipos son de mayor dimensión. El costo por tener equipos de grandes dimensiones, no solo se encuentra en el tamaño si no se tiene que considerar los servicios que se requieren (agua de enfriamiento, vapor, electricidad, instrumentación, mantenimiento de equipos, etc.). Por otra parte se tiene que definir si la reacción se lleva acabo en medio ácido o neutro, esto debido a que se tiene remover el ácido por la corrosión a los equipos. Otro punto importante es el tipo de tratamiento que se le da al agua para evitar incrustaciones además de que también tiene un grado de corrosión.

El reactor es diseñado en base a las condiciones al que este opera considerando las variables más importantes P, T, pH, y la relación Agua/OE, alimentación y riesgos del oxido de etileno. Pero se tiene que tener en cuenta que la conversión debe ser alta y esto se ve reflejado en el tipo de reactor que se utilice para una planta de OE/EG el reactor considerado es tipo torre y para una planta por separado etilenglicoles el reactor optimo es le de tipo flujo.

El tipo de material que se utiliza en el reactor debe ser el adecuado ya que tiene que soportar las condiciones de operación y evitar paros mas frecuentes por

mantenimiento de allí que la selección del material es de gran importancia ya que ofrece una operación más funcional.

Hay diferentes procesos para la producción de monetilenglicol pero por medio de hidratación de óxido de etileno es el que da mayor rendimiento, tiempos de operación más cortos, equipo menos sofisticado y por consiguiente una economía mejor.

El almacenamiento es sencillo debido a que no es un material peligroso se puede almacenar en tanques de acero al carbón sin ningún problema. Por estos motivos es la tecnología más utilizada en todo el mundo para la producción de monoetilenglicol. Se han completado o están en etapa de diseño sobre 60 proyectos de etilenglicol.

A continuación se muestran ventajas y desventajas de este proceso:

Ventajas

- La conversión es esencialmente completa y cuantitativa.
- Tiempos de residencia cortos a comparación de las diferentes tecnologías.
- Flexibilidad de la tecnología.
- Facilidad de almacenamiento.

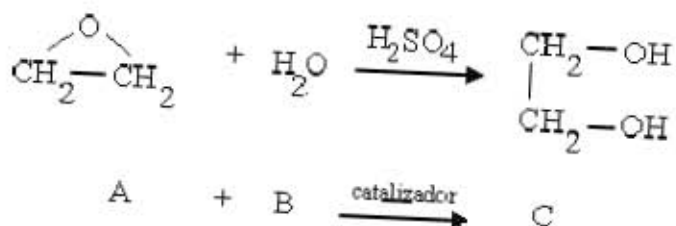
Desventajas

- La dimensión del equipo es grande.
- El costo del equipo aumenta debido relación molar que existe entre el óxido de etileno y el agua.
- El consumo de energía para retirar el gran exceso de agua que se le adiciona es alto.

Anexo 1

A partir de las secciones anteriores se calcula el volumen de este así como la masa del catalizador, se retoman partes fundamentales para el cálculo.

La reacción es de primer orden debido al gran exceso de agua como reactivo, La reacción inicial es muy rápida generándose una gran cantidad de calor que hace que aumente la velocidad de reacción. (La reacción es la siguiente)



La ecuación de primer orden es:

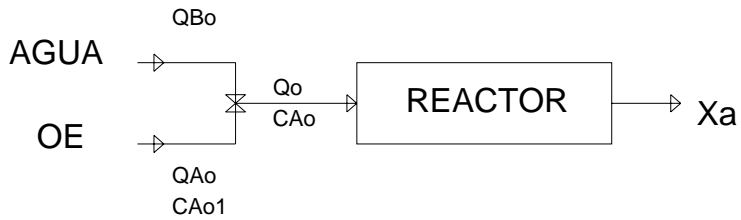
$$dc/dt = KC$$

que integrándola queda:

$$2.303 \log C = -KT \quad 2.303 \log C$$

donde C es la concentración de óxido de etileno en g mol / litro, T = tiempo en minutos, K= constante de la velocidad de reacción, y c es la concentración de óxido de etileno inicial. La energía de activación de la reacción es de 18 Kcal / mol.

En soluciones neutras la velocidad de la reacción es muy lenta, pero su energía de activación es de 19 kcal / mol y es mayor que para un medio alcalino o ácido.



Producción de etilenglicol

$$F_c = (TPA) * 10^3 * \frac{1}{365} * \frac{1}{24} * \frac{1}{60} * 10^3 * \frac{1}{62}$$

$$F_c = (93000) * 10^3 * \frac{1}{365} * \frac{1}{24} * \frac{1}{60} * 10^3 * \frac{1}{62} = 2853.9$$

$$F_c = 2853.9 \text{ mol / min}$$

$$F_{c_{SEGUNDO}} = \frac{F_c}{60} = \frac{2853.9}{60} = 47.56$$

Condiciones de entrada

$$F_{csegundo} = 47.56 \text{ mol / s}$$

$X_a = 0.9$ Conversión a la salida

$$F_{ao} = \frac{F_c}{X_a} = \frac{47.56}{0.9} = 52.84$$

$$F_{ao_{SEGUNDO}} = \frac{F_{ao}}{60} = \frac{52.84}{60} = 0.88$$

$$F_{ao} = 52.84 \text{ mol / min}$$

$$F_{ao_{seg}} = 0.88 \text{ mol / s}$$

$$C_{aop} = \frac{\text{Caudal Volumetrico}}{44 \text{ g/mol}} = \frac{0.06 \text{ g/cm}^3}{44 \text{ g/mol}} = 1.36 * 10^{-3}$$

$$C_{aop} = 1.36 * 10^{-3} \text{ mol / cm}^3$$

$$C_{aop \text{ litro}} = C_{aop} * 1000 = (1.36 * 10^{-3}) * (1000) = 1.36$$

Caoplitro = 1.36 mol / L

$$Q_{ao} = \frac{F_{ao}}{C_{aop}} = \frac{52.84}{1.36} = 38.85$$

Qao = 38.85 L / min

$$10 \cdot Q_{bo} = Q_{ao}$$

Qbo = L / min

$$Q_o = Q_{ao} + 10 \cdot Q_{bo} = Q_o = (38.85 \text{ L/min}) + 10(38.85 \text{ L/min})$$

Qo = 427.38 L / min

$$K = 0.311 \text{ min}^{-1}$$

Cálculo del volumen de reactor

$$C_{ao} = \frac{C_{aop}}{2} = \frac{1.36 \cdot 10^{-3}}{2} = 0.00068$$

$$V = \frac{(F_{ao})(X_a)}{(k)(C_{ao})(1 - X_a)} = \frac{(52.84)(0.9)}{(0.311)(0.00068)(1 - 0.9)} = 2248723.28$$

Fao = 52.84 mol / min

Xa = 0.9 Fraccion mol

Caop = 1.36 * 10⁻³ mol /cm³

V = 22.4872328 * 10⁶ cm³

Cao = 0.00068 mol /cm³

k = 0.311 min⁻¹

$$V_{\text{litros}} = V * \frac{1}{1000} = 2248723.28 * \frac{1}{1000} = 2248.7232$$

V litros = 2248.72litros + 10% de sobrediseño.

V litros= 2500 L

Para calcular la masa del catalizador; si el volumen que se utiliza es el de la bibliografía que es de 2500L aproximadamente se saca el 1% con respecto a este que es de 25L por que la relación 100% a % 1 de ácido sulfúrico.

La catálisis es homogénea por que se lleva a cabo en condiciones relativamente suaves uno de los problemas de esta catálisis es que se queda el catalizador en el producto y hay que separarlo de manera inmediata ya que el catalizador es un ácido y ocasiona corrosión este proceso se lleva acabo a través de una resina de intercambio aniónica.

Bibliografía

- 1) Austin, G.T. Manual de Procesos Químicos de la Industria; Mc-Graw Hill; México, 1993.
- 2) Denbigh, K.G., Turner, J.C.R. Introducción a la teoría de los reactores químicos; Limusa; México, 1990.
- 3) Froment, G.F., Bischoff, K.B. Chemical reactor analysis and design; Wiley ;New York, 1990.
- 4) Hopp, V. Fundamentos de tecnología química para formación profesional; Reverte; Barcelona, 1984.
- 5) John J. McKetta, William Aaron Cunningham, Encyclopedia of Chemical Processing and Design; 2002.
- 6) Johnson, The ethylene Glycol Industry; Chem. Eng. Prog; 1976.
- 7) Landau, Lidov, and Miller. Ethylene and Industrial Derivatives; London; 1969.
- 8) Louis, A.R. Diccionario para ingenieros. Español – Inglés e Inglés – Español; John Wiley & Sons Inc.; New York, 1980.
- 9) Miki, Ito, Ouchi. Ethylene; Yukagaku; 1966.
- 10) Octave Levenspiel, Juan A Conesa, Ingeniería de las reacciones químicas; Limusa; México, 2004.
- 11) Petrochemical processes 2000: Hydrocarbon processing, 91–94 Marzo(2000).
- 12) Petrochemical processes 2003: Hydrocarbon processing, 101 Marzo(2003).
- 13) Robert H Perry, Don W. Green, Manual del ingeniero químico; Mc Graw Hill; España, 2004.
- 14) John McMurry, José Manuel MéndezStivalet, Fernando León Cedeño, Química Organica; EE. UU. 2004.
- 15) W. Ball Davis, Fisicoquímica; España 2004.
- 16) Sherwood, Ind. Chem. New York 1959
- 17) Halcon SD Internal report, November 1981.
- 18) Chemical Engineering 6-7 December 1979
- 19) Industry Sources

-
- 20) Mencias, Mayero, Emilio Mencías Rodríguez, Manual de Toxicología Basica; España 2000.
 - 21) Juan Salvat, Diccionario Enciclopédico Salvat Universal; México 1990.
 - 22) Rebecca L. Busby, Maria-Dolores Proubasta, Glosario de la industria petrolera; Argentina 2004.
 - 23) Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas de Madrid; España 1994.

Páginas de Internet consultadas.

- 14) **www.grupoidesa.com** Diciembre 2006.
- 15) **www.pemex.com** Noviembre 2006.
- 16) **www.scidesign.com** Enero 2007.
- 17) **www.segulab.com** Enero 2007.