



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**LA INNOVACIÓN EN LA INDUSTRIA
PETROQUÍMICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
MARCO ANTONIO URQUIETA ESCAMILLA



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: EDUARDO ROJO Y DE REGIL

VOCAL: Profesor: REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ

SECRETARIO: Profesor: JOSÉ ANTONIO ORTIZ RAMÍREZ

1er. SUPLENTE: Profesor: JOAQUÍN GONZÁLEZ ROBLEDO

2° SUPLENTE: Profesor: ALEJANDRO ZANELLI TREJO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Coordinación de la carrera de Ingeniería Química

Edificio de ingeniería química, Conjunto E, Facultad de Química

Paseo de la investigación científica s/n

Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F. C.P. 04510

ASESOR DEL TEMA: Reynaldo Sandoval González

SUSTENTANTE: Marco Antonio Urquieta Escamilla

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
Origen de la tesis.....	1
Importancia de la petroquímica a nivel mundial	2
Objetivos que se persiguen.....	5
CAPÍTULO I. HISTORIA Y EVOLUCIÓN DE LA PETROQUÍMICA.....	7
CAPÍTULO II. MARCO JURÍDICO EN MÉXICO REFERENTE AL PETRÓLEO Y LA PETROQUÍMICA.....	13
Artículo 27 constitucional	13
Ley reglamentaria del artículo 27 en el ramo del petróleo	17
Ley reglamentaria del artículo 27 en el ramo del petróleo y su reglamento de 1959.....	21
CAPÍTULO III. LA INNOVACIÓN EN EL MUNDO GLOBALIZADO	25
¿Qué es y por qué es importante?.....	25
La innovación y su impacto económico.....	27
Escalamiento	35
CAPÍTULO IV. CADENA DEL ETILENO.....	43
ETILENO	44
POLIETILENO	50
CLORURO DE VINILO	53
POLICLORURO DE VINILO	55
ACETALDEHÍDO.....	58
ÁCIDO ACÉTICO.....	63
OXIDO DE ETILENO	68
CAPÍTULO V. CADENA DEL PROPILENO Y OLEFINAS LIGERAS	73
PROPILENO.....	73
POLIPROPILENO.....	78
CUMENO.....	82
OXO ALCOHOLES.....	85
FENOLES Y ACETONA.....	92
CAPÍTULO VI. 1,3-BUTADIENO.....	95
CAPÍTULO VII. METANOL	99
CAPÍTULO VIII. PRODUCTOS AROMÁTICOS	109
ANILINA.....	109
ETILBENCENO	112

ESTIRENO	116
ÁCIDO TEREFTÁLICO	121
XILENOS	127
POLIETILENTEREFTALATO	129
POLIESTIRENO	134
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	137
BIBLIOGRAFÍA.....	141

INTRODUCCIÓN

ORIGEN DE LA TESIS

Desde el año 2000, llegó a la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, a través del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos (IMIQ), la propuesta para la creación de un centro de información sobre la carrera de Ingeniería Química: el Centro Nacional de Información sobre la carrera de Ingeniería Química. El objetivo principal de dicho centro es ocuparse del análisis, evaluación y tendencias de la profesión de Ingeniería Química a nivel nacional.

La idea de la creación del Centro se consolidó en el año 2004 cuando el Ing. Hermenegildo Sierra Martínez, que en ese entonces fungía como presidente del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos (IMIQ) hizo su clara intención de colaborar en mejorar el conocimiento y planeación de la Ingeniería Química.

Dicha propuesta recibió un claro y comprometido apoyo por parte de la Facultad de Química. Se designó como sede para el proyecto a la Coordinación de la carrera de Ingeniería Química, a cargo del Dr. Reynaldo Sandoval González, y desde sus inicios se contó con la colaboración del Ing. Eduardo Rojo y de Regil.

La necesidad de la creación del Centro es la tener un centro de información sobre datos importantes de la carrera de Ingeniería Química en México como son: índices de titulación, análisis de los planes de estudio, oferta y demanda de Ingenieros Químicos en México, análisis de los procesos de enseñanza, aprendizaje en distintos campos de la carrera, evolución profesional de los alumnos egresados, participación de los Ingenieros Químicos en otros rubros de la industria distintos a la Química, opinión de la industria acerca de los Ingenieros Químicos egresados de la Facultad de Química, entre otros.

La principal aportación de la Facultad al centro, ha sido el enriquecer la información disponible por medio de la elaboración de tesis de licenciatura de la Carrera de Ingeniería Química con temas relacionados con el ámbito académico,

con el papel que desempeña el Ingeniero Químico en la industria química, así como con estudios de diversos sectores de dicha industria.

En un futuro se espera la participación en el Centro de más personas y escuelas de todo el país relacionadas con la ingeniería Química que aportarán información que ayude al desarrollo de la profesión en México.

A partir de este proyecto general surge el trabajo que se desarrolla a continuación. Se considera de gran importancia documentar los orígenes y la historia en México, así como desarrollar posibles escenarios futuros, de una de las industrias más importantes para el Ingeniero Químico: la industria petroquímica.

IMPORTANCIA DE LA PETROQUÍMICA A NIVEL MUNDIAL

A esta rama de la industria podemos definirla como la actividad industrial que elabora productos para su transformación, a partir de materias primas derivadas ya sea del petróleo, de los gases asociados con él, o bien, del gas natural¹, o simplemente como cualquier producto químico que provenga o se haga del hidrocarburo².

La tecnología utilizada en la industria petroquímica es heredera de dos tecnologías con características diferentes: la de la refinación del petróleo y la de la química orgánica tradicional³. El objetivo primario de la refinación del petróleo es la de obtener grandes volúmenes de producción, el grado de pureza de los productos obtenidos de esta industria no es factor clave en la producción de los mismos; en cambio, la industria de la química orgánica busca sintetizar moléculas muy específicas con un alto grado de pureza. Utilizando los hidrocarburos derivados de la refinación del petróleo como materia prima, la petroquímica encontró una fuente de materias primas con gran potencial para la producción de grandes volúmenes de moléculas muy específicas con un alto grado de pureza; adaptando la

¹ Cervantes, Hugo, El petróleo, México, Petróleos Mexicanos, 1988, p. 47.

² Chow Pangtay, Susana, Petroquímica y sociedad, México, SEP-FCE-CONACYT, 1989, p. 186.

³ Chapman, Keith, The International Petrochemical Industry: Evolution And Location, E.U.A., Editorial Blackwell, 1991, 322 p.

metodología de la tecnología de la industria química, se crearon procesos en una amplia gama de condiciones de operación y tamaño de plantas para obtener la calidad necesaria de los productos finales. Debido a las condiciones de reacción tan específicas necesarias para la producción de la petroquímica, se desarrollaron instrumentos de medición y control automatizados y computarizados, dando como resultado un menor requerimiento de mano de obra en las plantas petroquímicas, una nueva rama de conocimiento tecnológico y la elevada inversión necesaria en la instalación de una planta petroquímica.

Algunos de los sectores productivos donde la petroquímica tiene participación son la textil, automotriz, metalmecánica, electrónica, construcción, plásticos, resinas, fertilizantes, alimentos, farmacéutica, química, entre otras. Como podemos observar la petroquímica se encuentra involucrada en todos los aspectos de nuestras vidas, casi todos los artículos que nos podemos imaginar tienen alguna relación con esta industria, con esto nos podemos dar una pequeña idea de la gran importancia que tiene.

La petroquímica ha revolucionado por completo los materiales con que los objetos son fabricados, siendo estos más resistentes, livianos, duraderos, fáciles de obtener, y más económicos. Incluso ha tenido impacto en incrementar la esperanza de vida de las sociedades.

Para convencernos de la importancia que guarda la petroquímica en nuestra vida cotidiana bastaría con deshacernos de toda prenda de vestir y bienes caseros derivados de esta industria, y la decoración de la casa parecería arrastrada por un ciclón, pues alfombras, cortinas, tapices, pinturas, enseres domésticos son derivados petroquímicos. El automóvil quedaría sin neumáticos, quedaríamos sin calzado, al igual que sin la tapicería del automóvil, maletas, y bolsas de mano. La despensa parecería retroceder unos siglos, pues sin fertilizantes ni plaguicidas, sería más conveniente tener una granja con establo para criar las propias fuentes de alimentación. El botiquín familiar se limitaría a medicamentos de origen natural.

En poco tiempo la industria petroquímica evolucionó aumentando cada vez más el número de los procesos, y la cantidad de aplicaciones. La importancia de esta dinámica industria se encuentra en su capacidad de elaborar volúmenes masivos de sustancias petroquímicas provenientes de materias primas abundantes y de bajos precios. Aunque se les incorpora un alto valor de transformación, empero, resultan económicos por su utilidad y costo al compararlos con otros procesos de elaboración.

Actualmente este sector representa el 70 % de la industria química, por lo tanto se puede considerar como un campo laboral relevante para el ingeniero químico.

Dentro de la industria los procesos petroquímicos se clasifican en procesos de conversión de gas natural o petróleo en productos intermedios, y procesos que utilizando estos últimos como materia prima se transforman en productos finales.

El gas natural o licuado, y la nafta, son insumos a través de los cuales se pueden obtener productos básicos como el etileno, propileno, benceno, butadieno, tolueno, xileno, amoniaco y metanol, de los que se derivan muchos otros petroquímicos tales como el polietileno, óxido de etileno, cloruro de vinilo y etilo.

Siguiendo la clasificación, los sectores de esta industria se dividen en productos de uso final, pues ya no sufren transformación química alguna, y los intermedios sirven para elaborar productos de uso final u otros intermedios. Algunos productos básicos son usados como productos de uso final; por ejemplo el amoniaco, que sirve como fertilizante por aplicación directa, y algunos solventes clorados del metano y el etileno.

Puede pensarse que la industria petroquímica ofrece grandes utilidades económicas, sin embargo, su rentabilidad, vista después de los gastos que demanda para su investigación e instalación de los medios productivos, de ninguna manera resulta superior a la obtenida en el resto de la industria química⁴.

⁴ Covantes. op. Cita, pp. 45-52; Isaac Asimov, Breve Historia de la Química, México, Alianza Editorial-Ed Patria, 1989, pp. 177-181.

OBJETIVOS QUE SE PERSIGUEN

La finalidad del presente trabajo es realizar un análisis de la importancia de la petroquímica a nivel mundial, estudiando su evolución y el impacto socio-económico que esta actividad industrial ha tenido, así como revisar las principales innovaciones tecnológicas que han permitido el gran desarrollo de esta industria.

CAPÍTULO I.

HISTORIA Y EVOLUCIÓN DE LA PETROQUÍMICA

Los comienzos de esta industria se remontan a mediados del siglo XIX, las primeras investigaciones sobre fibras sintéticas son las primeras manifestaciones de la petroquímica.

Un discípulo de Pasteur, Hilaire Bernigaud, conde de Chardonnet, inventó una técnica para fabricar seda artificial o rayón, logrando patentar en 1884 el procedimiento con el nombre de rayón a la nitrocelulosa. En la exposición de París se exhibió la primera prenda de seda sintética. En 1890 Louis Despeissis produjo en Francia otra fibra celulósica que denominó rayón de cupramonio por los productos químicos con que se elaboraba. Dos años después los ingleses Charles Cross y Ernest Berin inventaron un tercer procedimiento para fabricar fibras de celulosa conocido como proceso de la viscosa. Como no requería el uso del inflamable nitrato de celulosa, resultaba mucho más seguro que el proceso de Chardonnet. Este proceso es el más utilizado en la actualidad sólo superado por el algodón.

Por aquel entonces Isaiah y John Wesley Hyatt, efectuaron varios experimentos con el fin de encontrar un material que sustituyera al marfil. Hacia 1869 crearon lo que se llamó celuloide. Este fue el primer plástico sintético; poco después descubrieron el celofán.

En 1909 Karl Hofman y Coutelle, de la compañía Bayer, consiguieron finalmente la fórmula para producir caucho sintético a partir del isopreno. Para su fabricación utilizaron como materia prima el benceno, obtenido de la destilación del carbón.

Luego de arduos trabajos en el laboratorio, Leo Hendrik Baekeland consiguió el primer material plástico íntegramente sintético derivado de la síntesis del alquitrán y del formaldehído, a partir de la cal y el aire, en honor a su descubridor el material fue bautizado como bakelita.

Durante la primera guerra mundial los hermanos suizos Henri y Camille Dreyfus produjeron acetato de celulosa como barniz de revestimiento para las alas de los aviones. En 1921 comenzaron a fabricar fibras de acetato bajo el nombre comercial de Celanese.

De especial importancia fueron los trabajos de Wallace H. Carothers, quién en 1935 patentó la primera fibra sintética: el nylon. Siguió otras fibras sintéticas como el poliéster desarrollado en Inglaterra en 1941. El tercer grupo importante de fibras sintéticas, las acrílicas, se produjeron por primera vez en Estados Unidos de América bajo el nombre comercial de Orlon, en 1950.

La producción del alcohol isopropílico elaborado a partir del propileno, producto residual de las rudimentarias refinerías petroleras se inició en 1923.

Durante la primera mitad de los años treinta la industria petroquímica se enfocó hacia la producción de alcoholes y cetonas, empleados como solventes. Casi a un tiempo la compañía Dupont comenzó a elaborar caucho sintético a partir del hidrocarburo. A partir del mismo decenio apareció la polimerización, procedimiento por el que lograron sustituirse varios productos de fibras naturales por nuevos artículos de fibras sintéticas.

En Estados Unidos de América se impulsó a la iniciativa privada para realizar inversiones significativas en la industria petroquímica lo cual se tradujo en el desarrollo de tecnologías para la producción de resinas sintéticas, plásticos, solventes, reactivos químicos, y otros productos.

La Segunda Guerra Mundial estimuló en gran medida a la petroquímica. Ante la escasez de hule natural se logró desarrollar hule sintético obtenido del butano. Igualmente la demanda de telas originó fibras sintéticas como el nylon y el drácon (PET). Sin embargo la petroquímica no sólo consiguió los objetivos mencionados sino que también logró desarrollar una amplia gama de productos novedosos que aceleraron el avance científico y tecnológico, mediante los cuales fue posible encontrar nuevas aplicaciones que facilitaron la vida del hombre del siglo XX.

Los europeos se interesaron por el desarrollo de la petroquímica hasta los primeros años de la posguerra. En 1951 Gran Bretaña inició sus actividades comerciales y tecnológicas relacionadas con esta industria, seguida por Francia, Italia, y Alemania Occidental.

La industria petroquímica apareció en México hacia los inicios de la década de 1950 con la instalación de pequeñas y rudimentarias plantas que vendrían a sustituir las importaciones de formaldehído, resinas plásticas y amoniaco. En Poza Rica comenzó a funcionar una planta para el tratamiento del gas amargo, del que se extrae ácido sulfhídrico, y de éste a su vez azufre. También en ella se eliminaban las impurezas que impedían el aprovechamiento del gas.

Una planta de amoniaco, junto con la anterior, fueron los primeros esfuerzos de la petroquímica básica de la nación.

Al ir creciendo, la petroquímica ha significado para la nación fuertes inversiones, adquisición de tecnología moderna, especialización de trabajadores mexicanos, pero también una importante fuente de empleos.

El paso decisivo para la petroquímica nacional se dio en 1959, al arrancar en la refinería de Azcapotzalco la producción de dodecibenceno, materia prima para la fabricación de detergentes domésticos, artículo de gran demanda popular. En los años 60 aparecieron nueve complejos petroquímicos. Dentro de las instalaciones de Poza Rica y de Azcapotzalco comenzó la extracción de azufre, producto clave en la obtención de ácido sulfúrico de gran utilidad para la industria química.

También se contó desde 1962, con amoniaco empleado especialmente en la elaboración de fertilizantes. En poco tiempo el país alcanzó su autosuficiencia a este respecto, incluso exportó amoníaco, habiendo ocupado el primer lugar en esta escala a nivel mundial en 1981.

Igualmente en 1962, en Ciudad Madero, Tamaulipas, se dio vida a otro complejo de procesamiento de varios productos en ocho plantas industriales, contando entre ellos el azufre, dodecibenceno, y estireno.

Dos años más tarde inició sus operaciones el complejo Minatitlán, productor, entre otros, de nueve petroquímicos y de etilbenceno, y benceno.

El primero se utiliza por la industria química en la elaboración de hule sintético, en tanto que el benceno de mayor versatilidad, es apropiado para la obtención de dodecilbenceno, etilbenceno y ciclohexano. Su excedente es útil como solvente en pinturas, lacas, barnices o como materia prima de algunas síntesis orgánicas. Dentro del mismo complejo se hicieron plantas productoras de aromáticos, sustancias para la recuperación de benceno, tolueno, etilbenceno, y ortoxileno, de los que, a su vez, se extraen otros productos intermedios y finales.

El complejo de Reynosa trabaja, desde 1966, con distintas instalaciones de absorción, etileno y polietileno, entre otras. En la primera se recupera el etano del gas natural, materia prima para la obtención de etileno, y de éste, el polietileno de baja densidad para la fabricación de utensilios plásticos.

Uno de los más destacados complejos petroquímicos construidos en la misma década fue el de Pajaritos, en Veracruz. Su importancia estratégica ha determinado el creciente número de plantas industriales y capacidad de producción. El etileno es su producto de mayor relevancia, pues muchas otras plantas trabajan a partir de él. Desde que se fundó en 1967, ha contado con varias ampliaciones, la más reciente de ellas en 1984.

La última instalación de este próspero decenio fue el complejo petroquímico Independencia de San Martín Texmelucan, en Puebla, productora de metanol, alcohol empleado en la gasolina para mejorar la combustión y reducir la emisión de contaminantes. También se usa el metanol en solventes para lacas y pinturas.

La industria química secundaria lo aprovecha para obtener formaldehído, útil para producir, plásticos, resinas, fibras textiles, adhesivos y pegamentos. Con una nueva planta de metanol, en 1978 se cancelaron las importaciones de este petroquímico y se dio inicio poco después a su exportación.

En estos años la producción pasó de 65 mil toneladas métricas de básicos en 1960, a cerca de 2 millones en 1970.

Al sureste, donde se ubican los yacimientos más importantes para explotación de los últimos años, surgieron dos complejos de significativa inversión: Cactus y Nuevo Pemex. El primero comenzó a operar en 1974 con el procesamiento de azufre. Sus plantas constitutivas se dedican al proceso de endulzamiento del gas amargo que en tratamiento posterior en plantas de absorción y criogénicas recuperan productos licuables tales como etano, propano, butano y gasolinas. No ha dejado de crecer desde su creación; en 1982 se instaló la más moderna planta endulzadora de líquidos, completando trece, de las que once se dedican a endulzar gas.

El complejo Nuevo Pemex opera desde 1984 con plantas para el endulzamiento de gas y recuperadoras de azufre de los que derivan diversos gases y naftas.

En la República Mexicana el complejo de mayor importancia es La Cangrejera, inaugurado en 1981. Sus 19 plantas producen gasolina amarga, oxígeno, nitrógeno, óxido de etileno, diversos gases, naftas, paraxileno, benceno, etileno y polietileno, entre otros más. Aporta poco más de 3 millones de toneladas anuales con la elaboración de 25 productos. Sin lugar a dudas es el conjunto petroquímico de mayores dimensiones en Latinoamérica.

CAPÍTULO II.

MARCO JURÍDICO EN MÉXICO REFERENTE AL PETRÓLEO Y LA PETROQUÍMICA

ARTÍCULO 27 CONSTITUCIONAL

La propiedad de las tierras y aguas comprendidas dentro de los límites del territorio nacional, corresponde originariamente a la nación, la cual ha tenido y tiene el derecho de transmitir el dominio de ellas a los particulares, constituyendo la propiedad privada.

(Reformado mediante decreto publicado en el diario oficial de la federación el 10 de enero de 1934)

Las expropiaciones sólo podrán hacerse por causa de utilidad pública y mediante indemnización.

(Reformado mediante decreto publicado en el diario oficial de la federación el 10 de enero de 1934)

La nación tendrá en todo tiempo el derecho de imponer a la propiedad privada las modalidades que dicte el interés público, así como el de regular, en beneficio social, el aprovechamiento de los elementos naturales susceptibles de apropiación, con objeto de hacer una distribución equitativa de la riqueza pública, cuidar de su conservación, lograr el desarrollo equilibrado del país y el mejoramiento de las condiciones de vida de la población rural y urbana. En consecuencia, se dictaran las medidas necesarias para ordenar los asentamientos humanos y establecer adecuadas provisiones, usos, reservas y destinos de tierras, aguas y bosques, a efecto de ejecutar obras públicas y de planear y regular la fundación, conservación, mejoramiento y crecimiento de los centros de población; para preservar y restaurar el equilibrio ecológico; para el fraccionamiento de los latifundios; para disponer, en los términos de la ley reglamentaria, la organización y explotación colectiva de los ejidos y comunidades; para el desarrollo de la pequeña propiedad rural; para el fomento de la agricultura,

de la ganadería, de la silvicultura y de las demás actividades económicas en el medio rural, y para evitar la destrucción de los elementos naturales y los daños que la propiedad pueda sufrir en perjuicio de la sociedad.

(Reformado mediante decreto publicado en el diario oficial de la federación el 6 de enero de 1992)

Corresponde a la nación el dominio directo de todos los recursos naturales de la plataforma continental y los zócalos submarinos de las islas; de todos los minerales o sustancias que en vetas, mantos, masas o yacimientos, constituyan depósitos cuya naturaleza sea distinta de los componentes de los terrenos, tales como los minerales de los que se extraigan metales y metaloides utilizados en la industria; los yacimientos de piedras preciosas, de sal de gema y las salinas formadas directamente por las aguas marinas; los productos derivados de la descomposición de las rocas, cuando su explotación necesite trabajos subterráneos; los yacimientos minerales u orgánicos de materias susceptibles de ser utilizadas como fertilizantes; los combustibles minerales sólidos; el petróleo y todos los carburos de hidrogeno sólidos, líquidos o gaseosos; y el espacio situado sobre el territorio nacional, en la extensión y términos que fije el derecho internacional.

(Reformado mediante decreto publicado en el diario oficial de la federación el 20 de enero de 1960)

Son propiedad de la nación las aguas de los mares territoriales en la extensión y términos que fije el derecho internacional; las aguas marinas interiores; las de las lagunas y esteros que se comuniquen permanentemente o intermitentemente con el mar; las de los lagos interiores de formación natural que estén ligados directamente a corrientes constantes; las de los ríos y sus afluentes directos o indirectos, desde el punto del cauce en que se inicien las primeras aguas permanentes, intermitentes o torrenciales, hasta su desembocadura en el mar, lagos, lagunas o esteros de propiedad nacional; las de las corrientes constantes o intermitentes y sus afluentes directos o indirectos, cuando el cauce de aquellas en toda su extensión o en parte de ellas, sirva de limite al territorio nacional o a dos

entidades federativas, o cuando pase de una entidad federativa a otra o cruce la línea divisoria de la república; las de los lagos, lagunas o esteros cuyos vasos, zonas o riberas, estén cruzados por líneas divisorias de dos o más entidades o entre la república y un país vecino; o cuando el límite de las riberas sirva de lindero entre dos entidades federativas o a la república con un país vecino; las de los manantiales que broten en las playas, zonas marítimas, cauces, vasos o riberas de los lagos, lagunas o esteros de propiedad nacional, y las que se extraigan de las minas; y los cauces, lechos o riberas de los lagos y corrientes interiores en la extensión que fije la ley. Las aguas del subsuelo pueden ser libremente alumbradas mediante obras artificiales y apropiarse por el dueño del terreno, pero cuando lo exija el interés público o se afecten otros aprovechamientos, el ejecutivo federal podrá reglamentar su extracción y utilización y aun establecer zonas vedadas, al igual que para las demás aguas de propiedad nacional. Cualesquiera otras aguas no incluidas en la enumeración anterior, se consideraran como parte integrante de la propiedad de los terrenos por los que corran o en los que se encuentren sus depósitos, pero si se localizaren en dos o más predios, el aprovechamiento de estas aguas se considerara de utilidad pública, y quedara sujeto a las disposiciones que dicten los estados.

(Reformado mediante decreto publicado en el diario oficial de la federación el 20 de enero de 1960. Modificado por la reimpresión de la constitución, publicada en el diario oficial de la federación el 6 de octubre de 1986)

En los casos a que se refieren los dos párrafos anteriores, el dominio de la nación es inalienable e imprescriptible y la explotación, el uso o el aprovechamiento de los recursos de que se trata, por los particulares o por sociedades constituidas conforme a las leyes mexicanas, no podrá realizarse sino mediante concesiones, otorgadas por el ejecutivo federal, de acuerdo con las reglas y condiciones que establezcan las leyes, salvo en radiodifusión y telecomunicaciones, que serán otorgadas por el instituto federal de telecomunicaciones. Las normas legales relativas a obras o trabajos de explotación de los minerales y substancias a que se refiere el párrafo cuarto, regularan la ejecución y comprobación de los que se efectúen o deban efectuarse a partir de su vigencia, independientemente de la

fecha de otorgamiento de las concesiones, y su inobservancia dará lugar a la cancelación de estas. El gobierno federal tiene la facultad de establecer reservas nacionales y suprimirlas. Las declaratorias correspondientes se harán por el ejecutivo en los casos y condiciones que las leyes prevean. Tratándose de minerales radiactivos no se otorgaran concesiones. Corresponde exclusivamente a la nación la planeación y el control del sistema eléctrico nacional, así como el servicio público de transmisión y distribución de energía eléctrica; en estas actividades no se otorgaran concesiones, sin perjuicio de que el estado pueda celebrar contratos con particulares en los términos que establezcan las leyes, mismas que determinaran la forma en que los particulares podrán participar en las demás actividades de la industria eléctrica.

(Reformado mediante decreto publicado en el diario oficial de la federación el 20 de diciembre de 2013)

Tratándose del petróleo y de los hidrocarburos sólidos, líquidos o gaseosos, en el subsuelo, la propiedad de la nación es inalienable e imprescriptible y no se otorgaran concesiones. Con el propósito de obtener ingresos para el estado que contribuyan al desarrollo de largo plazo de la nación, esta llevará a cabo las actividades de exploración y extracción del petróleo y demás hidrocarburos mediante asignaciones a empresas productivas del estado o a través de contratos con estas o con particulares, en los términos de la ley reglamentaria. Para cumplir con el objeto de dichas asignaciones o contratos las empresas productivas del estado podrán contratar con particulares. En cualquier caso, los hidrocarburos en el subsuelo son propiedad de la nación y así deberá afirmarse en las asignaciones o contratos.

(Adicionado mediante decreto publicado en el diario oficial de la federación el 20 de diciembre de 2013)

Corresponde también a la nación el aprovechamiento de los combustibles nucleares para la generación de energía nuclear y la regulación de sus aplicaciones en otros propósitos. El uso de la energía nuclear sólo podrá tener fines pacíficos.

(Reformado mediante decreto publicado en el diario oficial de la federación el 06 de febrero de 1975. Nota de editor: la publicación del decreto establece que es adición)

La nación ejerce en una zona económica exclusiva situada fuera del mar territorial y adyacente a este, los derechos de soberanía y las jurisdicciones que determinen las leyes del congreso. La zona económica exclusiva se extenderá a doscientas millas náuticas, medidas a partir de la línea de base desde la cual se mide el mar territorial. En aquellos casos en que esa extensión produzca superposición con las zonas económicas exclusivas de otros estados, la delimitación de las respectivas zonas se hará en la medida en que resulte necesario, mediante acuerdo con estos estados.

(Adicionado mediante decreto publicado en el diario oficial de la federación el 6 de febrero de 1976)

LEY REGLAMENTARIA DEL ARTÍCULO 27 EN EL RAMO DEL PETRÓLEO

ARTICULO 1º.- Corresponde a la Nación el dominio directo, inalienable e imprescriptible de todos los carburos de hidrógeno que se encuentren en el territorio nacional, incluida la plataforma continental y la zona económica exclusiva situada fuera del mar territorial y adyacente a éste, en mantos o yacimientos, cualquiera que sea su estado físico, incluyendo los estados intermedios, y que componen el aceite mineral crudo, lo acompañan o se derivan de él.

Para los efectos de esta Ley, se considerarán yacimientos transfronterizos aquellos que se encuentren dentro de la jurisdicción nacional y tengan continuidad física fuera de ella.

También se considerarán como transfronterizos aquellos yacimientos o mantos fuera de la jurisdicción nacional, compartidos con otros países de acuerdo con los tratados en que México sea parte o bajo lo dispuesto en la Convención sobre Derecho del Mar de las Naciones Unidas.

Artículo reformado DOF 28-11-2008

ARTICULO 2º.- De conformidad con lo dispuesto en los párrafos cuarto del artículo 25 y sexto del artículo 27 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, sólo la Nación podrá llevar a cabo las distintas explotaciones de los hidrocarburos, que constituyen la industria petrolera en los términos del artículo siguiente.

Párrafo reformado DOF 28-11-2008

En esta Ley se comprende con la palabra petróleo a todos los hidrocarburos naturales a que se refiere el artículo 1o. Los yacimientos transfronterizos a que se refiere el artículo anterior podrán ser explotados en los términos de los tratados en los que México sea parte, celebrados por el Presidente de la República y aprobados por la Cámara de Senadores.

Párrafo adicionado DOF 28-11-2008

ARTICULO 3º.- La industria petrolera abarca:

I. La exploración, la explotación, la refinación, el transporte, el almacenamiento, la distribución y las ventas de primera mano del petróleo y los productos que se obtengan de su refinación;

II. La exploración, la explotación, la elaboración y las ventas de primera mano del gas, así como el transporte y el almacenamiento indispensables y necesarios para interconectar su explotación y elaboración, y Se exceptúa del párrafo anterior el gas asociado a los yacimientos de carbón mineral y la Ley Minera regulará su recuperación y aprovechamiento, y

Párrafo adicionado DOF 26-06-2006

III. La elaboración, el transporte, el almacenamiento, la distribución y las ventas de primera mano de aquellos derivados del petróleo y del gas que sean susceptibles de servir como materias primas industriales básicas y que constituyen petroquímicos básicos, que a continuación se enumeran:

1. Etano;

2. Propano;
3. Butanos;
4. Pentanos;
5. Hexano;
6. Heptano;
7. Materia prima para negro de humo;
8. Naftas; y
9. Metano, cuando provenga de carburos de hidrógeno, obtenidos de yacimientos ubicados en el territorio nacional y se utilice como materia prima en procesos industriales petroquímicos.

Fracción reformada DOF 13-11-1996

Artículo reformado DOF 11-05-1995

ARTICULO 4º.- La Nación llevará a cabo la exploración y la explotación del petróleo y las demás actividades a que se refiere el artículo 3o., que se consideran estratégicas en los términos del artículo 28, párrafo cuarto, de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, por conducto de Petróleos Mexicanos y sus organismos subsidiarios.

Salvo lo dispuesto en el artículo 3o., el transporte, el almacenamiento y la distribución de gas podrán ser llevados a cabo, previo permiso, por los sectores social y privado, los que podrán construir, operar y ser propietarios de ductos, instalaciones y equipos, en los términos de las disposiciones reglamentarias, técnicas y de regulación que se expidan.

El transporte, el almacenamiento y la distribución de gas metano, queda incluida en las actividades y con el régimen a que se refiere el párrafo anterior.

Párrafo adicionado DOF 13-11-1996

El gas asociado a los yacimientos de carbón mineral se sujetará a las disposiciones aplicables de transporte, almacenamiento y distribución de gas.

Párrafo adicionado DOF 28-11-2008

Cuando en la elaboración de productos petroquímicos distintos a los básicos enumerados en la fracción III del artículo 3o. de esta Ley se obtengan, como subproductos, petrolíferos o petroquímicos básicos, éstos podrán ser aprovechados en el proceso productivo dentro de las plantas de una misma unidad o complejo, o bien ser entregados a Petróleos Mexicanos o a sus organismos subsidiarios, bajo contrato y en los términos de las disposiciones administrativas que la Secretaría de Energía expida, excepto cuando su valor comercial sea menor al veinticinco por ciento de la facturación total del particular en un año calendario.

Párrafo adicionado DOF 13-11-1996. Reformado DOF 28-11-2008

Las personas que se encuentren en el supuesto a que se refiere el párrafo anterior tendrán la obligación de dar aviso a la Secretaría de Energía, la cual tendrá la facultad de verificar el cumplimiento de las citadas disposiciones administrativas y, en su caso imponer las sanciones a que se refiere el artículo 15 Bis de esta Ley.

Párrafo adicionado DOF 13-11-1996. Reformado DOF 28-11-2008

Artículo reformado DOF 11-05-1995

ARTICULO 4º Bis.- Las actividades de Petróleos Mexicanos y su participación en el mercado mundial se orientarán de acuerdo con los intereses nacionales, incluyendo los de seguridad energética del país, sustentabilidad de la plataforma anual de extracción de hidrocarburos, diversificación de mercados, incorporación del mayor valor agregado a sus productos, desarrollo de la planta productiva nacional y protección del medio ambiente. Esos criterios se incorporarán en la Estrategia Nacional de Energía.

Artículo adicionado DOF 28-11-2008

ARTICULO 10.- La industria petrolera es de utilidad pública, preferente sobre cualquier aprovechamiento de la superficie y del subsuelo de los terrenos, incluso

sobre la tenencia de los ejidos o comunidades y procederá la ocupación provisional, la definitiva o la expropiación de los mismos, mediante la indemnización legal, en todos los casos en que lo requieran la Nación o su industria petrolera.

Son de utilidad pública las actividades de construcción de ductos y de plantas de almacenamiento. Petróleos Mexicanos, sus organismos subsidiarios y las empresas de los sectores social y privado estarán obligados a prestar a terceros el servicio de transporte y distribución de gas por medio de ductos, en los términos y condiciones que establezcan las disposiciones reglamentarias.

Párrafo reformado DOF 28-11-2008

Artículo reformado DOF 30-12-1977, 11-05-1995

LEY REGLAMENTARIA DEL ARTÍCULO 27 EN EL RAMO DEL PETRÓLEO Y SU REGLAMENTO DE 1959.

Capítulo I

Disposiciones Preliminares

Artículo 1º. Corresponde a la Secretaría de Patrimonio Nacional⁵:

I. La aplicación de la Ley Reglamentaria del Artículo 27 Constitucional en el Ramo del Petróleo, la de este Reglamento y la de los demás reglamentos de la misma Ley.

II. La expedición, conforme a los ordenamientos a que se refiere la fracción I, de las disposiciones de carácter técnico y administrativo que requiera la conservación y buen aprovechamiento de los recursos petroleros de la Nación, comprendiendo inspección, vigilancia y seguridad.

La Secretaría de Industrial y Comercio⁶ tendrá en relación con la Industria Petrolera y las derivadas de ella, las atribuciones que le señale el presente Reglamento.

⁵ Actualmente le corresponde a la Secretaría de Energía, aplicar el presente Reglamento. Ver. Art. 33 de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal.

Artículo 2º. En el articulado de este Reglamento se entenderá por "Secretaría" a la Secretaría de Patrimonio Nacional y por "Ley" a la Ley Reglamentaria del Artículo 27 Constitucional en el Ramo del Petróleo.

Artículo 3º. La Nación, por conducto de Petróleos Mexicanos, llevará a cabo las actividades a que se refiere el artículo 3o de la Ley consistentes en:

I. La exploración, la explotación, la refinación, el transporte, el almacenamiento, la distribución y las ventas de primera mano del petróleo, el gas y los productos que se obtengan de la refinación de éstos;

II. La elaboración, el almacenamiento, el transporte y la distribución y las ventas de primera mano del gas artificial; y

III. La elaboración, el almacenamiento, el transporte, la distribución y las ventas de primera mano de los derivados del petróleo que sean susceptibles de servir como materias primas industriales básicas.

Artículo 4º. Para la realización de las actividades consignadas en el artículo 3º; Petróleos Mexicanos tiene facultades para construir y operar sistemas, plantas, instalaciones, gasoductos, oleoductos y toda clase de obras conexas o similares con sujeción, en su caso, al cumplimiento de los requisitos reglamentarios correspondientes.

Capítulo II

Exploración y Explotación

Artículo 5º. La exploración y explotación del petróleo, las llevará a cabo Petróleos Mexicanos mediante las asignaciones de terrenos que para el efecto le haya hecho o le haga la Secretaría, a su solicitud o por acuerdo del Ejecutivo Federal.

Se entiende por "Asignación de terrenos" el acto por el cual el Estado, por conducto de la Secretaría otorga a Petróleos Mexicanos autorización para explorar y explotar el subsuelo petrolero de determinados terrenos.

⁶ Actualmente Secretaría de Economía. Ver Art. 34 de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal.

Capítulo VII

Refinación

Artículo 23. La refinación petrolera comprende los procesos industriales que convierten los hidrocarburos naturales en cualquiera de los siguientes productos básicos genéricos: combustibles líquidos o gaseosos, lubricantes, grasas, parafinas, asfaltos y solventes, y en los subproductos que generen dichos procesos.

Artículo 24. Sólo la Nación puede llevar a cabo operaciones de refinación petrolera, por conducto de Petróleos Mexicanos, ya sea que se refinan hidrocarburos de origen nacional, extranjero o mezcla de ambos, tanto para consumo nacional, como para exportación de los derivados. Cuando los hidrocarburos de origen extranjero sean propiedad de terceros, la refinación la podrá hacer Petróleos Mexicanos, pero sólo para la subsecuente exportación de los productos.

Capítulo IX

Transporte, Almacenamiento y Distribución

Artículo 31. El transporte dentro del territorio nacional de petróleo crudo, de productos y subproductos de refinación, y de gas, por medio de tuberías, será hecho exclusivamente por Petróleos Mexicanos y en tuberías de su propiedad, con excepción de lo dispuesto por el artículo 35.

Fe de erratas: D. O. F. 24 de septiembre de 1959.

Artículo 32. El transporte ferroviario, carretero o marítimo de petróleo y sus derivados, mientras no sean objeto de una venta de primera mano efectuada por Petróleos Mexicanos, se efectuarán directamente por esta Institución o mediante contrato celebrado con ella por otras empresas o por particulares.

Fe de erratas: D. O. F. 24 de septiembre de 1959.

Artículo 33. El almacenamiento en campos petroleros y en refinerías será hecho exclusivamente por Petróleos Mexicanos.

Fe de erratas: D. O. F. 24 de septiembre de 1959.

Las plantas de almacenamiento para distribución, con excepción de las instaladas en los campos en las refinerías, podrán operarse por Petróleos Mexicanos directamente o mediante contratistas.

Fe de erratas: D. O. F. 24 de septiembre de 1959.

Artículo 34. Petróleos Mexicanos llevará a cabo la distribución de productos de su propiedad hasta el momento y lugar en que efectúe la venta de primera mano, directamente o mediante contratistas.

Artículo 35. La distribución de gas por red de tuberías dentro de poblaciones, podrá ser efectuada por Petróleos Mexicanos directamente o mediante contratistas.

Artículo 36. El transporte, almacenamiento y distribución de los productos a que este Reglamento se refiere, deberá sujetarse a las normas, requisitos técnicos, condiciones de seguridad y vigilancia que establezcan los reglamentos especiales vigentes y los que expida el Ejecutivo Federal con intervención de las Secretarías de Estado competentes.

CAPÍTULO III.

LA INNOVACIÓN EN EL MUNDO GLOBALIZADO

¿QUÉ ES Y POR QUÉ ES IMPORTANTE?

La innovación no sólo es importante para obtener ganancias de productividad y mejorar la competitividad internacional de nuestras empresas y productos; es también la garantía para incrementar el nivel de vida de toda la sociedad y perfeccionar el funcionamiento de todo tipo de instituciones, tanto en sus aspectos económicos como extra – económicos.

La innovación es la fuerza impulsora del cambio no rutinario. Toda persona, empresa, gobierno o la sociedad en su conjunto está permanentemente inmersa en un proceso de cambio por el simple paso del tiempo. Pero esa transformación inevitable, reproduce no sólo comportamientos propios del envejecimiento de individuos o instituciones, sino también alteraciones físicas o de comportamiento más o menos profundas.

La innovación es todo un proceso complejo de creación y transformación del conocimiento adicional disponible, en nuevas soluciones para los problemas que se plantea la humanidad en su propia evolución. En términos económicos, la innovación supone nuevos empleos, nuevos mercados de bienes y servicios, nuevas formas organizativas y, en último término, la posibilidad de un mayor crecimiento y de niveles de vida más elevados.

No debe confundirse innovación con invención. Inventar supone avanzar en el conocimiento, tal como puede hacer un investigador en un laboratorio. Innovar exige añadir a cualquier invento una capacidad para ser utilizado, cubriendo así necesidades efectivas de la sociedad. Sin transformación del invento en un nuevo producto, en una nueva tecnología productiva u organizativa y su aceptación por los usuarios potenciales, no existe innovación.

Tan vieja como la ciencia económica es la idea de que un cambio en la tecnología productiva e incluso en la propia forma de organizarse una empresa, constituye la base de las mejoras de productividad. Hace más de dos siglos, en 1776, Adam Smith reconocía en su célebre libro La riqueza de las Naciones que la renta de las personas y su ritmo de crecimiento dependían de "la aptitud, destreza y sensatez con que generalmente se ejercita el trabajo" y en su conocido ejemplo de la fábrica de alfileres, explicaba que con nueva maquinaria y una adecuada división del trabajo por operaciones, un trabajador podía pasar de un máximo de 20 alfileres por persona a más de 4.800. En terminología más moderna, la productividad del trabajo se habría multiplicado por 240 gracias a esas innovaciones.

Hoy día sabemos bien que esa productividad depende de la formación de los trabajadores, de la cantidad y calidad de las máquinas (que incorporan en sí innovaciones tecnológicas) o de la eficacia de la propia organización empresarial o incluso de los condicionantes institucionales. En resumen, conseguir mayor productividad va de la mano de la innovación tecnológica, de procesos, organizativa y social.

El mundo de las empresas conoce bien que mejorar su capacidad competitiva no es una lucha en solitario, sino el "trabajo en red", una acción conjunta con suministradores y otras actividades complementarias y de entorno. Por otra parte, en una sociedad del conocimiento, el concepto tradicional de escasez de recursos debe revisarse para aquellos productos que acrecientan su valor cuanto más se usan.

Pero, además, el lenguaje de la competencia, tomado en forma exclusiva, parece que es excesivamente economista y deja fuera a las personas, las necesidades sociales o el medio ambiente y el desarrollo sostenible en su sentido más amplio.

La innovación no sólo es una herramienta eficaz para producir bienes y servicios con mayor productividad y eficiencia. La innovación se extiende a una mejora generalizada del nivel de vida de una sociedad. Innovar no es sólo fabricar automóviles con robots más perfeccionados, materiales más baratos y seguros o

nuevas prestaciones o mejorar los procesos de toda clase de servicios. Innovar es también la prestación de toda clase de servicios a los ciudadanos.

Al igual que la innovación se produce en aspectos muy diversos, también utiliza como soporte avances tecnológicos en distintos campos. De especial importancia resulta la innovación que lideran las nuevas tecnologías de la información y las comunicaciones (TIC), la nanotecnología y la biotecnología. En particular, las TIC han mostrado ya su gran capacidad innovadora y de apoyo a las mejoras de productividad en las más variadas actividades productivas de bienes y servicios.

En el trabajo que se desarrolla se hace mención de las importantes innovaciones tecnológicas que se han hecho en la industria petroquímica y que han permitido su evolución a pasos agigantados durante el último siglo, logrando con esto el desarrollo de una amplia gama de productos que indudablemente han cambiado por completo el curso de la evolución humana, impactando en el estilo de vida de las sociedades, su esperanza de vida, su forma de vestir, los medios de transporte, las comunicaciones, su economía, y un sin número de aspectos más, tal es la importancia de esta industria que también influye en la vida política de los países a nivel mundial, su soberanía, y la seguridad nacional de aquellos.

LA INNOVACIÓN Y SU IMPACTO ECONÓMICO

Las ventajas competitivas están asociadas con el grado de madurez tecnológica de los productos y procesos. A su vez, el grado de madurez tecnológica está relacionado con los conocimientos aplicados a la creación o mejora de nuevos productos, procesos o técnicas de producción, que incluyen la maquinaria, la organización, y el diseño productivo. Por lo tanto, la especialización comercial y productiva en productos maduros o innovadores es el reflejo del esfuerzo realizado por los agentes para innovar y, en gran medida, para sobrevivir o mantenerse en el mercado internacional.

Debido a los cambios e innovaciones tecnológicas ocurridas desde su nacimiento en el siglo XX y hasta hace algunos años, la industria petroquímica (IPQ) ha

llegado a un nivel de desarrollo tecnológico que permite calificarla de industria tecnológicamente madura.

Sin embargo, esta evolución innovadora no ha sido homogénea, o similar, a nivel de los productos o de las ramas petroquímicas. Entonces, si bien la IPQ puede caracterizarse en general como una industria tecnológicamente madura, existen en ella productos o ramas innovadores.

El estudio del grado de madurez de la IPQ es importante, porque esta industria ha contribuido al nacimiento y evolución de algunas industrias que conforman el paradigma tecnoeconómico actual, como son las de nuevos materiales, la biotecnología, la microelectrónica, las telecomunicaciones y la ingeniería genética. La IPQ es definida como el conjunto seleccionado de 18 ramas a 3 dígitos tomadas de la Clasificación Uniforme de Comercio Internacional (CUCI). Esta definición considera a la IPQ en un sentido amplio a nivel productivo e incluye el desempeño internacional donde las sustancias se separan directamente del petróleo en forma de productos sin sufrir cambios químicos, y también otros petroquímicos de etapas o pasos intermedios en su síntesis, antes de volverse productos finales. Es decir, abarca la cadena petroquímica desde los primeros derivados del petróleo (naftas, aromáticos, olefinas y gas natural) hasta las especialidades petroquímicas. Se ha acuñado el término “producto petroquímico intermedio” para designar composiciones químicas en etapas entre una o más materias primas y los productos finales comercializados.

Esta definición es útil para compatibilizar las fuentes y series estadísticas, sobre todo a los niveles de agregación utilizados por las diversas clasificaciones internacionales de comercio, producción y patentes.

A nivel mundial, la IPQ ha sido una de las industrias con más rápido crecimiento y ha tenido altas tasas de beneficio. La tendencia innovadora en la IPQ se manifestó inicialmente en actividades de innovación surgidas de las empresas pioneras en los años cincuenta y sesenta, período que fue denominado de “empuje de la oferta” (technology push). El modelo de innovación característico partía de la

ciencia básica que generaba diseños de productos y nuevos procesos petroquímicos.

A raíz de esta rápida expansión de la IPQ, las empresas petroquímicas sobre todo transnacionales, fueron especializándose en líneas de productos en las que poseían algún tipo de ventaja de mercado, productiva o tecnológica.

En su proceso de internacionalización, estas empresas instalaron filiales en los países productores de petróleo, para asegurarse el insumo de petróleo o de los primeros derivados del petróleo y atender el mercado local, y reprodujeron allí el modelo productivo y comercial de la casa matriz. Esta estrategia de internacionalización inicialmente no incluía actividades importantes de investigación y desarrollo.

En esas mismas décadas, las empresas productoras de petróleo acrecentaron su participación mundial en operaciones más integradas hacia adelante en la cadena petroquímica, elaborando productos petroquímicos básicos, intermedios y algunos plásticos de ingeniería. Por otro lado, las empresas químicas se especializaron en las etapas finales de la cadena y tendieron a integrarse hacia atrás para incluir bienes intermedios, pero sin abandonar los bienes finales.

Esto condujo a un proceso de reestructuración de la IPQ, en el cual las principales empresas petroquímicas habían acumulado capacidades tecnológicas que les permitieron ubicarse como líderes, creando una tradición tecnológica en algunos productos o líneas de productos a lo largo de la ruta tecnológica. Esta especialización y acumulación crecientes de capacidades productivas y tecnológicas han constituido una de las principales barreras a la entrada de posibles nuevos competidores o de imitadores.

Esta modalidad competitiva conformó un mercado repartido y oligopolizado hacia fines de los años sesenta y setenta. Al final de la década de 1970, alrededor del 90% de la producción mundial de productos petroquímicos provenía de los Estados Unidos, los países de Europa occidental y Japón, los cuales también realizaban crecientes inversiones en la IPQ de otros países.

Al inicio de los años ochenta el papel de la demanda como impulsora de las innovaciones se hizo más importante, y las empresas tendieron a realizar cambios en los productos y procesos en respuesta a las necesidades del mercado.

Desde mediados de los años setenta a los años ochenta la entrada de nuevos competidores generó un modelo de innovación complementario, entre el empuje de la oferta y el de la demanda, que caracteriza la actividad innovadora en la IPQ.

El cambio tecnológico de mayor importancia en la IPQ ha sido el paso desde los procesos de producción intermitentes, a los continuos. Los procesos continuos han permitido aplicar economías de escala en la construcción de plantas y en los costos de mano de obra, evitar pérdidas térmicas, facilitar la vigilancia y el control de las reacciones químicas, reducir considerablemente los costos unitarios de producción para la mayoría de los productos químicos más importantes, elevar la calidad y lograr una mayor uniformidad en los productos.

El nuevo patrón de producción continua se hizo evidente por primera vez en la industria de los colorantes. Si bien el descubrimiento de algunos de los primeros colorantes sintéticos y la innovación en ellos se debieron a los inventores-empresarios ingleses, ya a finales del siglo XIX el mando había pasado indiscutiblemente a manos de la industria alemana.

La pirodesintegración y el cracking catalítico son parte de los cambios introducidos en el proceso de refinación del petróleo. Las relaciones entre la IG Farben y la Standard Oil en los años veinte y treinta supusieron la culminación de un desarrollo evolutivo que tuvo sus comienzos en 1900-1913, con el proceso de cracking (desintegración) de los componentes pesados del petróleo para producir gasolina.

El efecto combinado del cambio hacia procesos continuos, la escala cada vez mayor de funcionamiento, la utilización de los procesos catalíticos, la complejidad del diseño de las plantas y el uso de productos petroquímicos como materiales básicos, confirió a las grandes empresas químicas y petroleras una posición

predominante en el desarrollo de nuevos procesos a partir de la primera guerra mundial.

Las características productivas y tecnológicas descritas han llevado a la IPQ a tener dos negocios fuertemente diferenciados: i) el de los commodities, con procesos de producción de flujo continuo generalmente estables, controlados y optimizados y con estrategias de comercialización basadas en los precios, y ii) el de las especialidades, con procesos de lotes pequeños, y estrategias de comercialización que apuntan al lanzamiento de tres o cuatro nuevos productos al año.

Estas diferencias hacen que el conocimiento asociado a cada uno de estos negocios no sea complementario del otro. En los procesos intermitentes se requiere un conocimiento especializado en ingeniería química. En los procesos continuos se necesitan conocimientos sobre procesos básicos, equipamiento de última generación y esfuerzos de optimización de procesos. Siendo el conocimiento requerido diferente en uno y otro campo, la especialización en commodities no lleva necesariamente a la producción de especialidades.

Esta limitación es importante para entender la situación de debilidad en la que se encuentran muchos países de América Latina, ya que, en general, han tendido a concentrarse en el primero de ambos campos. Sin embargo, hay empresas pequeñas de inversión local en Argentina, México o Brasil, que elaboran productos con mayor contenido innovativo y de investigación (entre otros, farmoquímicos, plastificantes y pesticidas). Los resultados de cada oportunidad tecnológica están íntimamente ligados a la especialización comercial, productiva y tecnológica.

De este análisis se desprende que los diferentes patrones de especialización tendrán, en general, diferentes posibilidades de avance tecnológico y crecimiento de largo plazo, siendo ventajoso para un país ser capaz de competir exitosamente en una industria, rama o producto cuyos mercados ofrecen buenas perspectivas de desarrollo y que descansan en tecnologías clave, que corresponden a las de los productos innovadores.

El análisis de la madurez tecnológica debe considerarse como un proceso complejo y evolutivo en el que la dimensión tecnológica, asociado con el mercado, la producción y la cadena productiva, permite mantener o modificar el grado de madurez.

La medición de la madurez tecnológica difiere según los indicadores que se utilicen en ella, lo que puede llevar a resultados diferentes para definir a las ramas como maduras o innovadoras. Los criterios para definir la madurez no son claros ni precisos, lo que subraya la importancia de uniformarlos para poder calificar a los productos de maduros o de innovadores.

Al considerar sólo variables de mercado o aquellas típicas de las ventajas comparativas para medir la madurez, surgen diferencias y contradicciones en el grado de madurez resultante. Por lo tanto, el análisis debe incluir no sólo la participación en el mercado y el dinamismo productivo, sino también otras variables, sobre todo tecnológicas, que expliquen la dinámica del ciclo.

El desempeño innovador en la IPQ es específico a cada rama que la integra, es decir, es diferenciado. La combinación de los diversos criterios para analizar la madurez tecnológica ha generado resultados diferentes para distintas ramas, lo que acusa tipos de madurez distintos. Se identificaron dos tipos de ramas petroquímicas: las innovadoras, que son aquellas cuya actividad tecnológica es mayor, que no siempre obtienen resultados importantes en el mercado y que generalmente coinciden con las especialidades petroquímicas; y las maduras, que exhiben una menor actividad tecnológica, con resultados de mercado indistintos, y que generalmente corresponden a commodities.

Al combinarse las variables e indicadores utilizados (participación de mercado, participación productiva, intensidad patentadora, ubicación en la cadena productiva y taxonomía tecnológica), surgieron tipos y condiciones de madurez que, en muchos casos, coincidieron con los resultados para cada variable analizada, existiendo niveles de correlación positivos bajos entre las variables.

En el conjunto de variables analizadas se encontró que las ramas innovadoras, generalmente especializadas, tienden a tener una mayor presencia en los mercados internacionales. Este resultado se dio en aquellas ramas ubicadas en los pasos más avanzados de la cadena petroquímica, que corresponden a bienes con mayor contenido tecnológico y más valor agregado. También puede haber ramas innovadoras que logran débiles resultados de mercado. En este caso, su posición en éste puede mejorar si el empuje de la demanda es importante, o bien empeorar si esto no ocurre o las otras ramas mejoran su posición tecnológica. Es decir, las especialidades petroquímicas no siempre tienen resultados óptimos en el mercado, aunque por lo general su posición en el mercado internacional es favorable.

Por otro lado, las ramas maduras que en general corresponden a commodities tienen resultados de mercado intermedios. Es decir, pueden adquirir una importante presencia en el mercado, generalmente en nichos específicos, o bien tender a ser sustituidas por nuevas ramas. Generalmente se encuentran en la parte final del ciclo de vida productivo y al inicio de la cadena productiva y su posición en el mercado internacional suele ser desfavorable.

El análisis de la madurez tecnológica puede ser útil para mostrar la inserción internacional de los países líderes y de los países seguidores. Los líderes marcan las pautas de la competitividad tecnológica internacional, que en la práctica está relacionada con la frontera tecnológica y las líneas de productos y procesos innovadores. En contraste, los seguidores definen su inserción internacional en las líneas de productos y procesos menos innovadores, maduros, que se asocian en general a los commodities.

La aplicación de esta metodología a nivel de países o empresas puede mostrar cómo intervienen y se ubican los diferentes países. La división del mercado mundial entre ramas innovadoras y ramas maduras es útil para entender y justificar lineamientos sectoriales de competencia, en términos de mercado y resultados tecnológicos, que contribuyan a identificar o a fortalecer la posición competitiva de un país o empresa a nivel internacional. También puede contribuir

al análisis de las respectivas configuraciones macroeconómicas y, por lo tanto, a guiar la aplicación de reformas estructurales con una visión de más largo plazo, que identifique las fortalezas, debilidades y oportunidades de los diferentes tipos de inserción internacional, en ramas maduras o innovadoras.

Este análisis se completaría con el examen del escenario configurado por un sistema de innovación o una política de innovación a nivel regional y nacional que apunte a disminuir los efectos de la recesión internacional o del deterioro de la relación de precios del intercambio sobre las ramas maduras, que se ven más afectadas por estos fenómenos que las innovadoras.

En el futuro, los estudios de madurez de esta índole pueden contribuir a los análisis de la especialización comercial en el escenario internacional y de los resultados en materia de competitividad relacionados con el cambio tecnológico. Los resultados en materia de posicionamiento contribuirían a profundizar en las causas y posibilidades de mejorar o modificar el lugar ocupado y el tipo de inserción internacional de un país o empresa.

De lo anterior surgen diversas líneas de investigación. Una sería la de aplicar el estudio de la madurez tecnológica a otras ramas económicas. Otra es la de identificar el resultado obtenido por la industria de un país a nivel internacional y verificar si efectivamente coincide con el desempeño de las empresas ubicadas en ese país.

Es importante profundizar a nivel de empresas y encontrar matices que no son visibles en los indicadores y estadísticas por países, industrias o productos. Por ello, se debe analizar el desempeño estratégico y las capacidades para aprender y desarrollar habilidades tecnológicas de las empresas, e incluir en el examen variables de mercado y tecnológicas, con la finalidad de encontrar posibles relaciones y características comunes entre las empresas e instituciones participantes.

ESCALAMIENTO

El escalamiento es una herramienta vital para la ingeniería química, con ella se pueden reducir errores en diseños directos, debidos a correlaciones inexactas o a la falta de información. Al realizar un adecuado uso de las reglas de similitud sumado al análisis dimensional permiten la simplificación de cálculos y una mayor efectividad en el dimensionamiento y diseño de equipos a partir de datos de laboratorio o plantas piloto.

El concepto de escalamiento parte de la propia definición de medición: Medir es asignar números a las propiedades de los objetos u operaciones, de acuerdo con ciertos criterios y reglas. El escalamiento es el proceso mediante el cual se desarrollan los criterios y las reglas de asignación numérica que determinan las unidades de medida significativas para llevar de un tamaño dado a otro tamaño mayor o menor una operación u objeto.

Escalar un proceso o equipo es convertirlo de su escala de investigación (laboratorio o piloto) a escala industrial. En un principio, el escalamiento se entendía como el simple hecho de hacer más grandes las cosas. A finales del siglo XIX, los químicos alemanes, capaces de producir en el laboratorio muchas sustancias de muy alto valor comercial no eran capaces de reproducirlos a gran escala con la misma, calidad, rendimiento y pureza.

Cambiar los matraces por retortas no era suficiente para producir a gran escala un producto determinado. Se dieron cuenta que escalar una reacción química del laboratorio a nivel industrial requería de un conocimiento mayor al de la simple química. Y esto quedó demostrado cuando aparece el método de Haber-Bosch (para la síntesis del amoníaco), el cual tomaba en cuenta las características tanto físicas como químicas de la reacción, así como también del equipo necesario para realizarla.

Es entonces que la ingeniería química prueba que es necesario integrar la física y la química para el escalamiento de procesos y que es la única disciplina capaz de hacerlo.

El paso fundamental en el escalamiento consiste en pasar los datos obtenidos en la planta piloto a un modelo que puede ser:

- Fenomenológico
- Empírico
- De similaridad

El principio de similaridad hace referencia a la relación que existe entre sistemas físicos y el tamaño de los mismos, siendo básico en el escalamiento de procesos físicos y químicos. Los sistemas físicos se caracterizan en general por tres cualidades: tamaño, forma y composición. Las tres variables son independientes.

Este principio está relacionado con el concepto de forma a partir del hecho de que ésta es independiente del tamaño y composición. En términos más precisos, este principio establece lo siguiente: La configuración espacial y temporal de un sistema físico está determinada por las relaciones de las magnitudes dentro del propio sistema y no dependen del tamaño ni de la naturaleza de las unidades en las cuales se miden estas magnitudes.

Dentro de la ingeniería química son de interés cuatro tipos de similaridades:

- Similaridad geométrica: Se define con mayor precisión en términos de correspondencia. Considerando dos cuerpos sólidos, cada uno provisto de tres ejes imaginarios en el espacio que los intersectan a fin de ser descritos de igual forma en todos sus puntos en un mismo sistema de coordenadas. Un punto en el primer cuerpo está dado por las coordenadas (x,y,z) mientras que en el segundo cuerpo un punto correspondiente está dado por las coordenadas (X,Y,Z). Ambos grupos están relacionados por la ecuación:

$$\frac{X}{x} = X' : \frac{Y}{y} = Y' : \frac{Z}{z} = Z'$$

Con esto se define que: Dos cuerpos son geoméricamente similares cuando para todo punto en el primer cuerpo existe un punto en el segundo. No es necesario que la relación de escalamiento sea la misma en cada uno de los ejes. La relación

entre dos cuerpos en los cuales las razones de escalamiento son diferentes en cada eje se denomina similaridad distorsionada.

- Similaridad mecánica: La similaridad mecánica comprende en su área a las similaridades estática, cinemática y dinámica. Cada una de éstas puede considerarse como una extensión del concepto de similaridad geométrica en sistemas fijos o en movimiento sujetos a fuerzas externas o internas.
- Similaridad térmica: Esta similaridad involucra a los sistemas en los cuales se presenta flujo de calor por lo que se introduce la dimensión temperatura además de la longitud, fuerza y tiempo. El calor puede fluir por convección, conducción o radiación y la diferencia de temperaturas a tiempos correspondientes entre un par de puntos de un sistema y el par de puntos de otro se definen como temperaturas correspondientes. Los sistemas que presentan similaridad geométrica son térmicamente similares cuando la diferencia de temperatura conserva una relación constante entre ellos y cuando los sistemas, si están en movimiento son cinéticamente similares. La similaridad térmica requiere que los flujos correspondientes de calor guarden una relación constante en cada sistema.
- Similaridad química: Está relacionada con sistemas que presentan reacciones químicas donde la composición varía de un punto a otro, ya sea en procesos intermitentes o continuos, en diferentes instantes. No se introduce ninguna nueva dimensión, no es necesario que las composiciones químicas de ambos sistemas sean las mismas, sino solamente que exista una relación fija entre las concentraciones puntuales de algunos componentes de las cuales se realiza la comparación. Cuando un sistema tiene un componente A y otro B y se desea establecer la similaridad entre A y B, estas sustancias serán constituyentes correspondientes.

Los sistemas con similaridad geométrica y térmica están en similaridad química cuando las diferencias correspondientes de concentración mantienen una relación constante entre uno y otro y cuando los sistemas, si están en movimiento son cinéticamente similares.

El análisis dimensional es una poderosa herramienta que permite simplificar el estudio de cualquier fenómeno en el que estén involucradas magnitudes físicas. Su resultado fundamental, el teorema de Vaschy – Buckingham, permite cambiar el conjunto original de parámetros de entrada dimensionales de un problema físico por otro conjunto de parámetros de entrada adimensionales más reducido. Estos parámetros adimensionales se obtienen mediante combinaciones adecuadas de los parámetros dimensionales y no son únicos, aunque sí lo es el número mínimo necesario para estudiar cada sistema. De este modo, al obtener uno de estos conjuntos de tamaño mínimo se consigue:

- Analizar con mayor facilidad el sistema
- Reducir drásticamente el número de ensayos que debe realizarse para averiguar el comportamiento o respuesta de un sistema determinado
- El análisis dimensional también es la base de los ensayos a escala reducida utilizados en muchas ramas de la ingeniería. A partir de dichos ensayos se obtiene información sobre lo que ocurre en el fenómeno a escala real cuando existe similitud física entre el fenómeno real y el ensayo.

Finalmente, el análisis dimensional también es una herramienta útil para detectar errores en los cálculos científicos e ingenieriles. Con este fin se comprueba la congruencia de las unidades empleadas en los cálculos, prestando especial atención a las unidades de los resultados. Para reducir un problema dimensional a otro adimensional se siguen los siguientes pasos generales:

- 1) Contar el número de variables dimensionales n .
- 2) Contar el número de unidades básicas m .
- 3) Determinar el número de grupos adimensionales $\Pi = n - m$.
- 4) Hacer que cada número Π dependa de $n - m$ variables fijas y que cada uno dependa además de una de las m variables restantes.
- 5) El número Π que contenga la variable que se desea determinar se pone como función de los demás números adimensionales.
- 6) El modelo debe tener sus números adimensionales iguales a las del prototipo para asegurar similitud.

7) Se determina la dependencia del número adimensional requerido experimentalmente.

Para concluir con este capítulo sobre la innovación, se dará un ejemplo práctico que nos permita comprender mejor lo que es innovar y la relevancia que tiene.

El internet surgió en los años sesenta bajo el nombre de ARPANET como una tecnología militar. En el año de 1983 ARPANET se comenzó a usar como una herramienta para la investigación. En febrero de 1990 ARPANET se volvió obsoleto y fue desmontado. Habiendo sacado a Internet de su entorno militar la National Science Foundation (NSF) a quién el pentágono encargó la gestión de Internet procedió a la privatización del mismo. Lo que hizo que internet abarcara todo el planeta fue el world wide web y fue para el año de 1995 cuando el internet se hizo completamente accesible al público.

La aparición de internet como nuevo medio de comunicación ha generado el surgimiento de nuevos patrones de interacción social, nuevos y selectivos modelos de relaciones sociales sustituyen a formas de interacción humanas limitadas territorialmente. Los usos de internet son fundamentalmente instrumentales y están estrechamente relacionados con el trabajo, la familia y la vida cotidiana de los usuarios. El correo electrónico representa más del 85 % del uso de internet, y la mayor parte de este volumen de correo electrónico está relacionado con trabajo, con tareas específicas, y con las relaciones entre familiares y amigos en la vida real. La noción de “comunidades virtuales”, acuñada por los pioneros del estudio de la interacción social en internet, tenía una gran virtud: llamaba la atención sobre el surgimiento de nuevos soportes tecnológicos para la sociabilidad, que eran diferentes, pero no por ello inferiores, a las formas anteriores de interacción social. Datos procedentes de los estudios llevados a cabo por Barry Wellman y sus compañeros, así como el Internet & American Life Project del Instituto Pew parecen indicar que internet es un medio efectivo para mantener los lazos sociales débiles, y en determinadas condiciones este medio puede crear nuevos tipos de lazos débiles como ocurre en las comunidades de

interés que surgen de internet, con diversos resultados, y raramente construyen relaciones personales duraderas.

Las sociedades cambian a través del conflicto y se gestionan mediante la política. Como internet se está convirtiendo en un medio esencial de comunicación y organización en todos los ámbitos de la actividad es obvio que los movimientos sociales y los agentes políticos lo utilizan cada vez más, transformándolo es una herramienta privilegiada para actuar, informar, reclutar, organizar, dominar y contradominar. El ciberespacio se está convirtiendo es un espacio disputado. Los movimientos del siglo XXI, acciones colectivas intencionadas dirigidas hacia la transformación de los valores y las instituciones sociales, se manifiestan en y a través de internet. De los intereses compartidos por el comercio y los gobiernos ha surgido una variedad de tecnologías de control, las de vigilancia y las de investigación. Lo maravilloso de la tecnología es que la gente acaba utilizándola para algo completamente distinto de su destino original. Es este valor de lo inesperado lo que subyace a la creatividad en la sociedad y la innovación en la empresa.

La centralidad de Internet en muchas áreas de la actividad social, económica y política se convierte en marginalidad para aquellos que no tienen o que tienen un acceso limitado a la red, así como para los que no son capaces de sacarle partido. Por tanto, no debe extrañarnos en absoluto que el augurio del potencial de Internet como medio para conseguir la libertad, la productividad y la comunicación venga acompañado de una denuncia de la divisoria digital, inducida por la desigualdad en Internet. La disparidad entre los que tienen y los que no tienen Internet amplía aún más la brecha de la desigualdad y la exclusión social, en una compleja interacción que parece incrementar la distancia entre la promesa de la era de la información y la cruda realidad en la que está inmersa una gran parte de la población del mundo.

La Galaxia Internet es un nuevo entorno de comunicación. Como la comunicación constituye la esencia de la actividad humana, todas las áreas de la actividad humana están siendo modificadas por la intersticialidad de los usos de Internet.

Una nueva estructura social, la sociedad red se está estableciendo en todo el planeta, en formas diversas y con consecuencias bastante diferentes para la vida de las personas, según su historia, cultura e instituciones.

CAPÍTULO IV.
CADENA DEL ETILENO

Tabla 1. Derivados del etileno

Etileno	Acetaldehído	Acetato de vinilo Acetato de polivinilo Ácido acético Anhídrido acético Ácido acetilsalicílico Acetato de celulosa Ácido monoclora acético Carboximetilcelulosa Butiraldehído Alcohol 2-etilhexílico Butanol
	Dicloroetano	Cloruro de polivinilo Policloruro de vinilo Percloro etileno Tricloro etileno
	Óxido de etileno	Etanolaminas Etilenglicoles Fibra poliéster Resina poliéster
	Etilbenceno	Estireno Poliestireno Resinas ABS Polibutadieno-estireno
	Polietileno de baja densidad	
	Polietileno de alta densidad	
	Etanol	
	Cloruro de etilo	

Fuente: Elaboración propia

ETILENO

Este es un producto que se produce por varios métodos, solamente unos pocos están comercialmente probados: cracking en lecho fluidizado, cracking en un reactor adiabático, reactor de membrana, cracking térmico de hidrocarburos, pirólisis catalítica, deshidrogenación de etano, oxideshidrogenación de etano, unión oxidativa de metano, etileno a partir de metanol, deshidratación de etanol, etileno a partir de carbón, etileno como subproducto, y desmetilación de propileno.

El cracking térmico de hidrocarburos es la ruta principal para la producción industrial de etileno. La química y la ingeniería de este método han sido revisadas y en el proceso se obtienen valiosos subproductos como propileno, butadieno, y benceno, los menos valiosos son el metano y el gasóleo pesado que se producen en cantidades significativas. Un parámetro importante del diseño comercial del cracking térmico es la selectividad para producir los productos deseados.

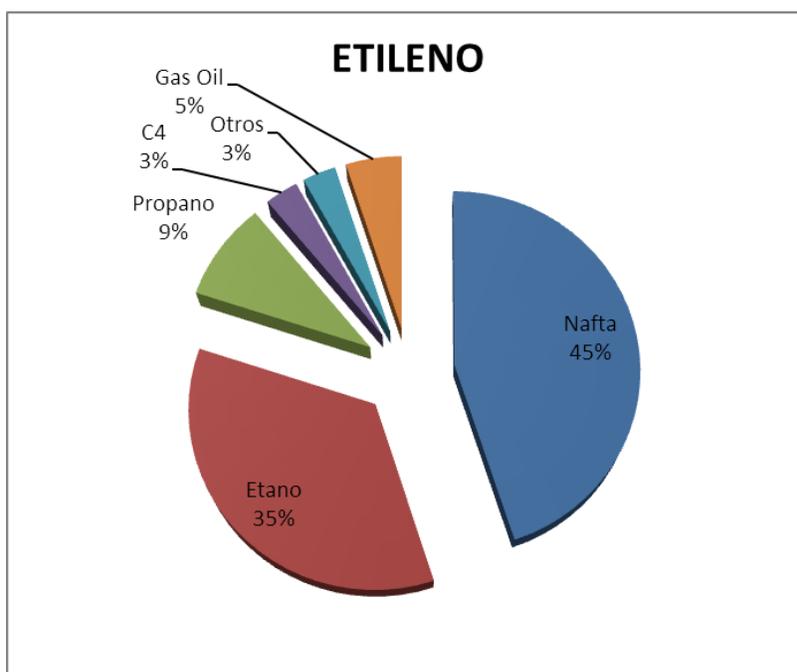
TECNOLOGÍA DE CRACKING DE ABB LUMMUS GLOBAL SRT® PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO

El etileno es el hidrocarburo olefinico más ligero, y éste no ocurre libremente en la naturaleza. Éste representa una base para la elaboración de una amplia variedad de petroquímicos como son plásticos, resinas, fibras, solventes, etc. El etileno es producido mayormente por cracking térmico usando hidrocarburos derivados del gas natural y petróleo crudo como materia prima. Otros métodos alternativos están siendo explorados constantemente: sin embargo, la inversión económica a gran escala junto con los riesgos tecnológicos, han impedido que estas tecnologías tengan un impacto significativo.

El consumo y producción de etileno se espera que crezcan a una tasa más rápida que la economía mundial a pesar de las incertidumbres económicas circundantes de la industria petroquímica. Esto va a ser el resultado principalmente de un mayor crecimiento de la demanda de las economías en desarrollo. La capacidad de producción de etileno total a nivel mundial se cerró en 2002 en 110 millones de

toneladas métricas por año. Aproximadamente el 60 por ciento del etileno es empleado en la producción de polietileno (PET) en sus diferentes presentaciones, para cloruro de polivinilo (PVC) y óxido de etileno 13 por ciento cada uno, y 7 por ciento en la producción de etilbenceno. A continuación se muestra una gráfica de los porcentajes en que las diferentes materias son utilizadas primas para producir etileno.

Tabla 2. Porcentaje en que son empleadas las materias primas para la producción de etileno.



Fuente: Meyers, Robert A., Handbook of Petrochemicals Production Processes, 1ª edición, New York, 2005, p 6.4.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La selección de la materia prima es una consideración clave en la economía de la producción de etileno. Las cantidades de los coproductos de la planta varían de acuerdo al diseño y las propiedades de la materia prima seleccionada. Las materias primas convencionales son etano, propano, butano, pentano, y naftas. La principal ruta de síntesis es el cracking térmico de hidrocarburos. La reacción ocurre en los tubos localizados en la zona de radiación de un calentador a fuego

directo. El vapor agregado disminuye la presión parcial de los hidrocarburos. Las reacciones que dan como resultado la transformación de los hidrocarburos saturados a olefinas es altamente endotérmica y requiere una temperatura en el reactor de 700 a 900 °C dependiendo de la materia prima sobre la que esté diseñado el reactor.

Los calentadores de cracking son una parte muy importante del proceso, y representan del 20 a 30% del costo del equipo. La mayor parte de la energía de la planta se consume en los calentadores de cracking que proveen a la reacción calor sensible y latente y conducen a los reactivos a la temperatura de reacción deseada. El diseño de los calentadores de cracking está determinado por los productos de pizarra que establecen los conjuntos de rentabilidad de la planta.

Enfriamiento de agua y aceite

La mayor diferencia entre un “craqueo” de flujo líquido contra un craqueo de flujo gaseoso es el fraccionamiento del gasóleo pesado.

El flujo de fase mixta de gas “craqueado” y aceite enfriado es separado en el fondo del fraccionador de gasolina. El fraccionador opera en el fondo a temperaturas de 190 a 230 °C y en la cabeza temperaturas entre 95 y 120 °C. Los componentes del combustible son separados y dirigidos a las instalaciones de manipulación de combustible. Esta torre tiene un reflujo que corresponde al corte de gasolina pesada proveniente de la torre de enfriamiento con agua. La separación del aceite enfriado y el fondo del fraccionador de gasolina proveen el calor para generar vapor de dilución. Parte del calor es recuperado para precalentar varias corrientes de proceso. Una parte del enfriamiento con aceite se usa para enfriar el gas “crackeado”, y el resto se bombea a la parte inferior del fraccionador de gasolina. La calidad de la circulación de aceite enfriado y la temperatura de fondos es cuidadosamente controlada para mantener su viscosidad dentro de un cierto intervalo. Los componentes “crackeados” del aceite enfriado tienden a polimerizar y aglomerarse, resultando en una alta viscosidad. Los rendimientos de combustible y el tiempo de residencia en el sistema tienen un impacto en la

acumulación de productos polimerizados. Las alimentaciones de naftas y ligeros tienen bajo rendimiento de componentes de gasóleo pesado, mientras que las alimentaciones de gasóleos ligeros y pesados tienen altas cantidades de rendimiento de gasóleo pesado.

El gas “crackeado” es enfriado a una temperatura cercana a los 40 °C en la torre de enfriamiento con agua. Esta torre también condensa los componentes de la gasolina pesada y provee de reflujo al fraccionador de gasolina. El vapor de dilución también es condensado en esta torre. La gasolina condensada y el vapor diluido son separados en la base de la torre. La separación es controlada por los valores de pH a través de la inyección de agentes neutralizantes. La temperatura de fondo se mantiene de 80 a 85 °C para recuperar calor en varios servicios de calentamiento de bajo nivel. El agua condensada del proceso se separa de los gases ácidos y algunos de los hidrocarburos disueltos antes de redirigirla al generador de vapor de dilución o la alimentación del saturador. Esto ayuda a conservar y recircular el agua, manteniendo así la descarga neta al mínimo para el control de calidad del vapor de agua.

Compresión del gas “craqueado”, remoción y lavado del gas ácido

El gas “craqueado” sale de la torre de enfriamiento y se comprime de 32 a 37 bar en cuatro o cinco etapas en un compresor centrífugo. Las temperaturas de descarga permisibles están limitadas por el ensuciamiento de la máquina que a su vez está determinado por el número de etapas. El agua condensada y los hidrocarburos son separados del gas “craqueado” entre las etapas. El agua se regresa al sistema de la torre de enfriamiento. Los hidrocarburos provenientes de las tres primeras etapas se envían a un separador de gasolina por pirólisis, mientras el condensado se envía al desetanizador. El compresor normalmente se maneja por una sola turbina.

Los gases ácidos se remueven después de la tercera o cuarta etapa de compresión. La depuración con una solución de sosa caustica diluida es una solución económica porque normalmente la materia prima tiene un bajo contenido

de azufre. El gas “craqueado” sale de la torre de lavado con menos de 1 ppm de gases ácidos satisfaciendo las especificaciones del producto terminado. La sosa caustica gastada proveniente de la torre de lavado requiere de un tratamiento subsecuente antes de que pueda descargarse de forma segura.

Tren de enfriamiento y desmetanizador

El tren de enfriamiento involucra un enfriamiento sucesivo del gas de carga que esencialmente está a presión constante en el intercambiador de calor con varias etapas de refrigerante hirviendo y con corrientes frías que necesitan ser evaporadas y/o recalentadas. Los condensados son separados y alimentados a la etapa apropiada de la torre desetanizadora. El hidrógeno es retirado a baja temperatura en la etapa de separación, además se puede purificar y sobrecalentar después, en un sistema de adsorción o en sistema de lavado.

Desetanizador, hidrogenación de acetileno, y fraccionador de etileno

Los hidrocarburos de C_2 y los productos pesados de fondo provenientes de la torre desmetanizadora son fraccionados dentro de la columna desetanizadora la corriente de cabeza contiene C_2 y la corriente de fondo contiene C_3 e hidrocarburos pesados. El contenido de C_2 en el producto de fondo es mantenido para satisfacer las especificaciones del producto de C_3 . Esta torre generalmente opera de 20 a 25 bar.

En la corriente de C_2 se trata de remover el acetileno o convertirlo para cumplir con las especificaciones deseadas de producto de etileno. Debido a la baja demanda de acetileno las plantas modernas de hoy en día convierten selectivamente el acetileno en etileno. La reacción es llevada a cabo en fase vapor sobre un catalizador de paladio. La reacción es exotérmica, y con el propósito de controlar la hidrogenación selectiva, múltiples camas con refrigeración intermedia se proporcionan normalmente. El efluente del reactor típicamente contiene menos de 1 ppm de acetileno. El control eficiente de la hidrogenación del acetileno es crítico para cumplir con las especificaciones de producto. Las reacciones químicas involucran reacciones paralelas que forman olefinas de 4 a 20 carbonos o más,

que envenenan al catalizador lentamente y se requiere aumentar la temperatura para mantener la actividad del catalizador. Después de varios meses de operación el catalizador es regenerado para restaurar su actividad catalítica.

La mezcla de etileno-etano es fraccionada para recuperar el etileno de grado polimérico. El etano sale del fondo de la torre, normalmente se recircula para “craquearlo” hasta su extinción. Esta torre generalmente tiene una sección de “pasteurización” para remover los finales ligeros.

Purificación de propileno y productos pesados

La mezcla de fondos de la torre desetanizadora se condensan en el fondo del separador y son enviados al despropanizador para separar los hidrocarburos de C_3 de los productos pesados y C_4 . Los productos de fondo de la torre despropanizadora tienden a polimerizarse debido a la presencia de butadienos y diolefinas pesadas. Esto requiere que la torre opere a bajas temperaturas en el fondo, que a su vez requiere un condensador a baja temperatura que usa refrigerante en lugar de agua de enfriamiento, así incrementan los requerimientos de energía para la separación. Las unidades para hacer más eficiente la separación típicamente constan de un sistema de dos torres operan cada una a diferentes presiones. El despropanizador de alta presión es condensado con agua de enfriamiento para minimizar los requerimientos de refrigeración en el despropanizador de baja presión.

Los fondos de los despropanizadores son procesados en el desbutanizador para separar los productos de C_4 de la gasolina de pirólisis. El desbutanizador típicamente opera de 4 a 6 bar y se condensa con agua de enfriamiento.

La corriente de C_3 de la cabeza del despropanizador es tratada para convertir metil-acetileno y propadieno para lograr la pureza deseada del producto y también evitar la formación excesiva de estos compuestos en la torre de separación. La reacción ocurre ya sea en fase líquida o fase vapor sobre un catalizador de paladio. El calor de reacción se remueve para mantener la recirculación de líquido.

POLIETILENO

La primera estructura polimérica de polietileno (PE) fue sintetizada por Pechmann en 1898 a partir de diazometano. Desde entonces ha habido cuatro hitos en la historia de los polímeros de PE como plásticos comerciales.

El primero de ellos fue en 1935, Perrin en los laboratorios ICI en el Reino Unido, descubrió que el etileno podía polimerizar a muy alta presión, en un estado sólido semicristalino con un punto de fusión alrededor de 120 °C. Este descubrimiento fue el punto de partida en la fabricación de PE de baja densidad (LDPE), que se inició en 1938 en el Reino Unido, y en EUA en 1943. La polimerización proviene de un mecanismo de reacción de radicales libres de etileno en estado supercrítico a altas presiones entre 60–350 MPa y temperaturas entre 200–350 °C. Esta reacción también hace posible la síntesis de copolímeros de etileno con alfa-olefinas así como también con otros monómeros polares, uno de los más importantes es el acetato de vinilo.

El segundo se descubrió cerca de los años de 1950, Hogan y Bank en Philips Petroleum Co. encontraron que el etileno se puede polimerizar catalíticamente a un plástico sólido bajo condiciones moderadas de presión y temperatura, 3–4 MPa y 70 – 100 °C respectivamente, con un catalizador que contiene óxido de cromo soportado en sílica. Las resinas de PE que se preparan con estos catalizadores son lineales, los polímeros altamente cristalinos tienen una densidad más alta de 0.960–0.970 g/cm³, en oposición con el LDPE cuya densidad es de 0.920–0.930 g/cm³. Estas resinas de PE de alta densidad (HDPE) se producen a gran escala actualmente.

La tercera fue descubierta en 1953, por Ziegler en Alemania, son resinas similares a las de alta densidad 0.945–0.960 g/cm³, éstas se pueden preparar bajo condiciones más suaves, presión atmosférica y temperatura de 50–100 °C en presencia de un sistema catalítico que contiene haluros de titanio y compuestos de alquilaluminio (catalizadores de Ziegler). Versátil en la naturaleza, los catalizadores de Ziegler pueden copolimerizar fácilmente con etileno con α -

olefinas con vinilos de doble enlace. Dependiendo de la cantidad de α -olefina en la reacción de polimerización estos polímeros pueden ser desde altamente cristalinos hasta completamente amorfos, como consecuencia el intervalo de densidades es muy amplio y va de 0.880 a 0.960 g/cm³. El descubrimiento de Ziegler trajo a la vida una gran industria de producción de resinas de PE con una amplia gama de propiedades, cada una adaptada a una aplicación particular.

Finalmente, en el año de 1976, Kaminsky y Sinn en Alemania, descubrieron una nueva familia de catalizadores para la polimerización del etileno. Estos catalizadores contienen dos componentes: un metalloceno complejo, usualmente zirconoceno, y un compuesto de organoaluminio, metilaluminoxano. Estos catalizadores y varias modificaciones posteriores permitieron la formación de copolímeros de etileno con un alto grado de ramificación uniforme. Formalmente clasificadas como MPDE, LLDPE, o VLDPE, las resinas así producidas tienen un número de propiedades que las diferencian de las resinas comunes de PE en términos de rendimiento y aplicación.

Tabla 3. Clasificación comercial de polietilenos.

DENOMINACIÓN	ACRÓNIMO	DENSIDAD (g/cm ³)
Polietileno de alta densidad	HDPE	≥ 0.941
Polietileno de ultra alto peso molecular	UHMWPE	0.930 – 0.935
Polietileno de media densidad	MDPE	0.926 – 0.940
Polietileno lineal de baja densidad	LLDPE	0.915 – 0.925
Polietileno de baja densidad	LDPE	0.910 – 0.940
Polietileno de muy baja densidad	VPDPE	0.880 – 0.915

Fuente: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4^a edición, New York, Wiley Interscience, 1992. Vol. 17, p. 704

TECNOLOGÍAS DE SÍNTESIS

Polimerización supercrítica de etileno.- Si un proceso de polimerización de etileno es llevado a cabo a altas presiones y altas temperaturas por encima del punto de derretimiento, la mezcla de etileno y el PE derretido sirve como un medio

de polimerización. El proceso puede utilizar iniciadores, catalizadores de Ziegler, y catalizadores de metalloceno. En el caso de la polimerización radicalica, se requiere una presión de etileno de 120–300 MPa para producir PE con un peso molecular suficientemente alto a 150–300 °C. Estas reacciones son iniciadas por oxígeno o peróxidos orgánicos.

Polimerización en solución o slurry.- Muchos hidrocarburos utilizados como solventes son capaces de disolver PE a elevadas temperaturas de 120–150 °C. Las reacciones de polimerización en solución requieren la separación del solvente en su último paso. Una variedad de catalizadores pueden ser usados en este proceso.

La polimerización en un hidrocarburo slurry fue el primer proceso comercial que utilizó Philips and Ziegler catalysts. Este proceso tiene una gran popularidad por su versatilidad.

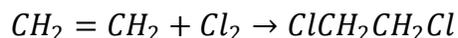
Polimerización en fase gas.- Muchas polimerizaciones catalíticas pueden ser adaptadas para usarse en fase gas. Un reactor en fase gas contiene un lecho de pequeñas partículas de PE que son agitadas ya sea por un agitador mecánico o empleando una técnica de lecho fluidizado. Estos procesos son económicos porque no requieren corrientes de recirculación de solvente.

COLORURO DE VINILO

El monómero de cloruro de vinilo se produjo comercialmente por primera vez en la década de 1930 a partir de la reacción de HCl con acetileno derivado del carburo de calcio. Como la demanda del producto incremento se buscaron materias primas más económicas. Después el etileno se volvió abundante en los años de 1950, y los procesos comerciales fueron desarrollados para producir cloruro de vinilo a partir de etileno y cloro. Estos procesos incluyeron la cloración directa de etileno para formar dicloruro de etileno (EDC por sus siglas en inglés), seguido de la pirólisis del EDC para obtener cloruro de vinilo. Sin embargo, la pirólisis del EDC también producía HCl como coproducto, por lo tanto la industria no se expandió inmediatamente, excepto en conjunción con la tecnología basada en acetileno. El desarrollo de la tecnología de oxiclación de etileno a finales de la década de 1950 alentó el crecimiento de la industria del cloruro de vinilo. En este proceso el etileno reacciona con HCl y oxígeno para formar EDC. Combinando los componentes de los procesos de la cloración directa, pirólisis de EDC, y la oxiclación, proporcionó el llamado proceso equilibrado para la producción del cloruro de vinilo a partir de etileno y cloro, sin consumo neto o producción de HCl.

Aunque una pequeña parte de la capacidad instalada en el mundo todavía está basada en acetileno o mezcla de materias primas acetileno-etileno, casi toda la producción se realiza por medio del proceso equilibrado basado en etileno y cloro. Las reacciones que ocurren en el proceso son las siguientes:

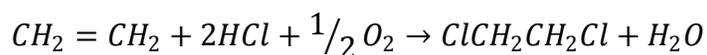
Cloración directa



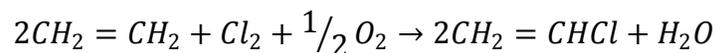
Pirólisis de EDC



Oxicloración



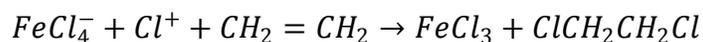
Reacción total



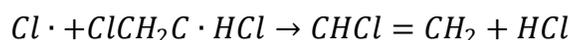
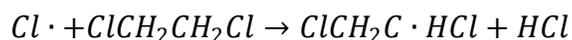
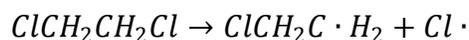
En las plantas de producción, el HCl que se produce en la pirólisis se usa para alimentar la reacción de oxiclорación. Sobre esta base, la producción de EDC se realiza casi en partes iguales entre la clорación directa y la oxiclорación y no hay producción o consumo neto de HCl.

A continuación se detallarán las reacciones que ocurren en cada paso del proceso.

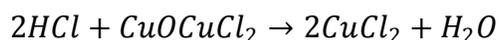
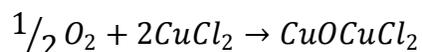
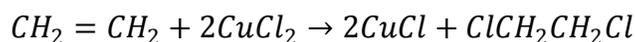
Clорación directa



Pirólisis de EDC



Oxiclорación de etileno



POLICLORURO DE VINILO

El cloruro de polivinilo (PVC), encabeza una larga y amplia lista de usos comerciales, es el segundo con mayor volumen de producción solamente superado por el polietileno. El gran volumen de ventas ha sido atribuido a varias de sus propiedades únicas. Los compuestos de vinilo usualmente contienen cerca del 50% de cloro, que no sólo no proporciona combustible, sino que actúa como un inhibidor de la combustión en fase gas, el vinilo suministra un alto nivel de resistencia a la combustión, útil en muchas construcciones, así como carcasas, y aplicaciones de aislamiento eléctrico.

El PVC tiene la habilidad única de combinarse con una amplia variedad de aditivos, haciendo posible producir materiales que van desde elastómeros flexibles hasta compuestos rígidos, que son virtualmente irrompibles con un impacto no mayor de 0.5 J/mm a 40 °C de temperatura, también son resistentes a la intemperie con buena retención de la propiedad por más de 30 años, así como compuestos que tienen masas fundidas rígidas y poca recuperación elástica para el control dimensional en el perfil de extrusión, y también baja viscosidad que se derrite para moldeo por inyección de pared delgada.

Producido por polimerización de radicales libres, el grado de polimerización puede ir desde las 500 unidades de monómero hasta 3500. El primer descubrimiento de PVC fue en 1872, cuando se encontró que la exposición del cloruro de vinilo a la luz del sol producía un sólido blanco que resistía al ataque del hidróxido de potasio o agua y fundido con degradación por arriba de los 130 °C. De 1912 a 1926. Trabajadores alemanes de Chemische Fabrik Griesheim Electron trataron fallidamente de construir la maquinaria que podría procesar PVC y superar su inestabilidad. En 1926 un investigador de BFGoodrich, mientras buscaba un adhesivo para unir caucho a metal para revestimientos de tanques, encontró que el PVC hervía en tricresilfosfato o dibutil ftalato haciéndolo muy elástico, así se invento el primer elastómero termoplástico.

PROCESOS DE FABRICACIÓN

Polimerización en masa.- Este proceso es normalmente difícil. Una alta conversión de la mezcla se vuelve extremadamente viscosa, impidiendo la agitación y la remoción del calor, ocasionando una alta temperatura de polimerización, y una amplia distribución de peso molecular. Dos etapas del proceso que superan estos problemas fueron originalmente desarrolladas por Saint Gobain. La primera etapa del proceso, que forma un esqueleto de grano de semilla, para la polimerización en la segunda etapa, es llevada a cabo en un prepolimerizador con un agitador de hoja plana y deflectores, tiene una conversión del 7 a 10%. El número de granos permanece constante a lo largo del proceso.

En la segunda etapa, más monómero e iniciador son agregados en un tanque horizontal. El tanque está equipado con un agitador de baja velocidad cerca de la pared. La reacción continúa a través de una etapa líquida y alrededor del 25% se convierte en un polvo. La remoción del calor se logra 30% por una chaqueta, 60% por un condensador; 10% por la flecha enfriada del agitador. El monómero sin reaccionar se remueve por vacío. Aunque el proceso en masa ahorra energía de secado, se ha mantenido como un proceso de menor importancia comparado con el proceso en suspensión.

Polimerización en suspensión.- El proceso se lleva a cabo en pequeñas gotas de monómero suspendido en agua. Primero el monómero es finamente dispersado en agua con una agitación vigorosa. Los estabilizadores de la suspensión minimizan la coalescencia de las gotas mediante la formación de un recubrimiento en la interface monómero – agua. Las propiedades hidrofóbicas – hidrofílicas de los estabilizadores de la suspensión son la clave para las propiedades de la resina y la aglomeración de los granos.

Polimerización en emulsión.- La polimerización en emulsión toma lugar en un jabón de micelas donde una pequeña cantidad de monómero se disuelve en la micela. El iniciador es soluble en agua. La polimerización ocurre cuando el radical entra a las micelas. Se suministra monómero adicional por difusión a través de la fase acuosa. La terminación toma lugar en la creciente micela por medio de las inhibiciones usuales radical – radical.

Polimerización en microsuspensión.- Mientras la polimerización en suspensión usa un iniciador soluble en agua, la polimerización en microsuspensión usa un iniciador soluble en el monómero. El monómero se homogeneiza en agua con emulsificantes o agentes de suspensión para controlar el tamaño de las partículas.

Polimerización en solución.- En la polimerización en solución, a menudo se usa un solvente para el monómero para obtener copolímeros muy uniformes. La velocidad de polimerización normalmente es más lenta que en el proceso realizado en suspensión o emulsión. Por ejemplo, el cloruro de vinilo, acetato de vinilo y algunas veces ácido málico son polimerizados en un solvente donde el polímero resultante es insoluble en dicho solvente. Esto hace un copolímero uniforme libre de agentes suspendidos.

Copolimerización.- El PVC se puede copolimerizar con varios monómeros. Comercialmente el más importante es el acetato de vinilo, es usado para reducir la cristalinidad, que ayuda a la fusión y permite bajas temperaturas de proceso. Los copolímeros son usados en pisos y revestimientos. Este copolímero algunas veces contiene ácido málico o vinil alcohol para mejorar la adhesión de los revestimientos a otros materiales incluyendo metales. El cloruro de vinilideno se usa como películas de barrera y revestimientos. Los copolímeros con maleatos y fumaratos son usados para elevar la temperatura de deformación por calor. Los copolímeros con ésteres acrílicos en látex se usan como formadores de película en pintura, carpetas de tela no tejidas, adhesivos y revestimientos. La copolimerización con olefinas mejora la estabilidad térmica y el flujo al derretirse pero algunas veces pierden temperatura de deformación por calor.

Los aditivos encontrados en el PVC ayudan a hacerlo más versátil. Sin aditivos literalmente cientos de productos de PVC comúnmente usados no existirían. Las características requeridas del PVC se adaptan usando una sofisticada tecnología de aditivos. Algunos de los tipos de aditivos existentes son: Estabilizadores, modificadores de impacto, coadyuvantes de elaboración, lubricantes, plastificantes, rellenos, pigmentos, estabilizadores de luz ultravioleta, biocidas, retardantes de flama, agentes espumosos o de soplado.

ACETALDEHÍDO

El acetaldehído, también conocido como etanal, es un compuesto orgánico de fórmula CH_3CHO . Es un líquido volátil, incoloro y con un olor característico ligeramente afrutado.

El acetaldehído fue sintetizado por primera vez en 1782 por George Heinrich Adolf Scheele, un botánico alemán, mediante la oxidación de etanol con dióxido de manganeso. Pero su fórmula no fue averiguada hasta 1835 por Justus Von Liebig, un químico alemán.

El acetaldehído es usado primordialmente como producto intermedio en la producción de otros productos químicos orgánicos, medicamentos y plásticos, como por ejemplo, el ácido acético, el anhídrido acético, el n-butanol, el 2-etilhexanol, el cloral, la piridina, el crotonaldehído, el ácido láctico, las alquilaminas, entre otros.

Las materias primas principales para la obtención del acetaldehído han sido etanol, acetileno, etileno y fracciones de hidrocarburos. La elección de estas ha dependido de los países y ha estado influenciada por factores económicos e históricos.

En EUA, Gran Bretaña y Francia a mediados de los años sesenta desempeñaban un gran papel los procesos de obtención de acetaldehído que partían del etileno, con etanol como intermedio. En Alemania e Italia en cambio se prefería la hidratación del acetileno por el elevado precio del etanol.

La oxidación de alcanos C_3 , C_4 constituyó una alternativa para la obtención de acetaldehído, que se utilizó con una extensión limitada en EUA.

Con la oferta de etileno más barata, procedente de la disociación de gas natural y nafta, por una parte, y el desarrollo de procesos industriales de oxidación directa por Wacker-Hoechst por otra parte, los antiguos procesos fueron perdiendo presencia a lo largo de los años, sobre todo en EUA y Japón.

Hoy en día el proceso de fabricación de acetaldehído a partir de etanol sólo ha sido capaz de sostenerse en algunos países de Europa Occidental, esto explica que su producción sólo sea una pequeña parte respecto a la producción total de acetaldehído en el mundo.

El proceso a base de acetileno sólo es practicado en algunos países de Europa Oriental y en países como Suiza e Italia, donde el acetileno se puede adquirir a un muy buen precio. En 1968 EUA y Japón cerraron sus últimas plantas de obtención de acetaldehído por este método.

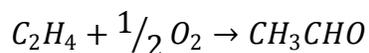
El proceso de oxidación de butano/propano también perdió importancia, ya que se trataba de un método no selectivo, que solamente es rentable en grandes plantas donde los subproductos pueden ser recuperados.

Otro proceso desarrollado fue la oxidación directa del etileno. A mediados de los 70, alcanzó una producción máxima de 2,6 millones de toneladas anuales a nivel mundial. La causa de la disminución de la producción en años venideros fue la fabricación de ácido acético, el producto más importante derivado del acetaldehído, por el proceso de carbonatación del metanol.

En el futuro, los nuevos procesos para productos químicos como el anhídrido acético y las alquilaminas, productos elaborados anteriormente a partir del acetaldehído, causarán una disminución en la importancia de obtención del acetaldehído.

Recientemente se ha desarrollado un proceso catalizado por rodio que produce acetaldehído a partir del gas de síntesis como un coproducto con etanol y ácido acético.

Oxidación de etileno.- El proceso de oxidación directa del etileno en fase líquida fue desarrollado de 1957–1959 por Wacker–Chemie y Farbwerke Hoechst en que el catalizador es una solución acuosa de cloruro de paladio (PdCl_2) y cloruro de cobre (CuCl_2). Así el etileno es oxidado continuamente a través de una serie de reacciones de óxido reducción. La reacción total es:



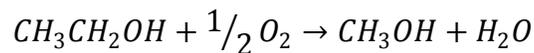
Hay dos variaciones para la ruta de producción comercial: el proceso de dos etapas desarrollado por Wacker–Chemie y el proceso en una etapa desarrollado por Farbwerke Hoechst. En el primer caso el etileno es oxidado por aire casi por completo a acetaldehído en un paso en un reactor tubular de flujo tapón hecho de titanio. La reacción ocurre a temperaturas de 125 – 130 °C y 1.13 MPa de presión usando catalizadores de paladio y cloruro de cobre. El acetaldehído que se produce en el reactor se recupera en un “flash” adiabático que también remueve el calor de reacción. La solución del catalizador se recircula desde el tanque flash a la segunda etapa (o al reactor de oxidación) donde la sal de cobre es oxidada con aire al estado cobre metálico. El gas de salida a alta presión del reactor de oxidación que es mayormente nitrógeno es separado de la solución del catalizador y depurada para remover el acetaldehído antes de ventearlo. Una pequeña porción de la corriente de catalizador es calentada en el regenerador del catalizador para destruir cualquier traza de oxalato de cobre. El producto de cabeza del tanque flash es alimentado al sistema de destilación donde el agua se remueve y se recircula al sistema de reacción junto con impurezas orgánicas.

En el proceso de una etapa el etileno, el oxígeno y el gas son recirculados directamente en un reactor vertical a baja presión donde entran en contacto con la solución de catalizador. El agua evaporada durante la reacción absorbe el calor generado, y es necesario alimentar más agua para mantener constante la concentración deseada de catalizador. Los vapores de agua se depuran y la solución resultante de acetaldehído se alimenta a la columna de destilación. El gas de cola de la depuración se recircula una parte al reactor principal, y otra a un reactor auxiliar para lograr una conversión adicional de etileno. Los materiales inertes se eliminan de la recirculación del gas por una corriente de purga.

Este proceso de oxidación de olefinas ha sido explotado comercialmente para la producción de acetaldehído principalmente, pero la reacción puede ser aplicada para la producción de acetona a partir de propileno, y metil etil cetona a partir de butenos. Un cuidadoso control del potencial del catalizador con una corriente de

oxígeno en el regenerador minimiza la formación de clorocetonas. El acetato de vinilo también se puede producir comercialmente por una variación en la reacción.

A partir de etanol.- Parte del acetaldehído se produce comercialmente a partir de la oxidación catalítica del etanol. La oxidación se lleva a cabo pasando los vapores de alcohol y el aire precalentado sobre un catalizador de plata a 480 °C con un reactor multitubular alcanzando conversiones de 74% a 82% mientras el vapor generado se puede usar en otra parte del proceso.



A partir de acetileno.- Aunque este proceso se ha empleado desde 1916 para producir acetaldehído por hidratación del acetileno comercialmente, ha sido reemplazado casi completamente por el proceso de oxidación directa del etileno. En el proceso de hidratación, acetileno de alta pureza se pasa a un reactor vertical a una presión de 103.4 KPa que contiene un catalizador de mercurio disuelto en ácido sulfúrico a una temperatura de 70–90°C.

El catalizador fresco se alimenta periódicamente, el catalizador se puede añadir en forma mercuriosa pero la especie catalítica es un ión de mercurio que forma un complejo. El exceso de acetileno disuelto se retira del acetaldehído, que es condensado con agua y refrigerado por salmuera y después depurado con agua; el acetaldehído crudo es purificado por destilación, el acetileno sin reaccionar se recircula. El ion catalítico de mercurio se reduce a sulfato de mercurio y mercurio metálico catalíticamente inactivos. El lodo del reactor consta de catalizador reducido y alquitranes que son drenados del reactor en intervalos y resultados. Para reducir la velocidad de desgaste del catalizador se puede agregar iones férricos u otros iones adecuados, estos iones reoxidan al ion mercurioso a ion mercúrico, consecuentemente la cantidad de lodo del reactor se reduce. En una variante el acetileno es completamente hidratado en una sola operación a 68–73°C usando como catalizador una sal de mercurio – hierro. El acetaldehído se remueve parcialmente por destilación al vacío y el resto del líquido se recircula al reactor. Los vapores del aldehído se enfrían hasta los 35°C aproximadamente,

comprimidos a 253 KPa y condensados. Esa combinación de operaciones de vacío y mezclado reducen sustancialmente los costos de calentamiento y refrigeración.

A partir de gas de síntesis.- Se ha reportado que un proceso catalizado por rodio es capaz de convertir el gas de síntesis en acetaldehído en un solo paso.

El proceso comprende pasar el gas de síntesis sobre 5% de rodio sobre SiO_2 a 300 °C y 20 MPa. Los principales productos son acetaldehído 24%, ácido acético 20%, y metanol 16%.

ÁCIDO ACÉTICO

Esta sustancia, es un corrosivo ácido orgánico, se encuentra en el agua del océano, en la salmuera de los campos petroleros, la lluvia, y algunas trazas en los líquidos de animales y plantas. Es el centro de todas las vías de energía biológica. La fermentación de los jugos de frutas y vegetales genera soluciones de ácido acético entre el 2 y 12%, usualmente llamadas vinagre. Algunas savias o jugos que contienen azúcar se pueden transformar en ácido acético diluido con la ayuda de bacterias u hongos.

Buena parte del ácido acético se produce en EUA, Alemania, Gran Bretaña, Japón, Francia, Canadá, y México. La producción total anual de estos países se cierra en 4 millones de toneladas. Sus usos incluyen la fabricación de acetato de vinilo, y anhídrido acético. El acetato de vinilo es usado para hacer una emulsión de resinas, y látex usado en la industria de la pintura, adhesivos, revestimientos de papel, y agentes de terminado textiles. El anhídrido acético es usado para hacer fibras de celulosa, filtros para cigarrros, y plásticos celulósicos.

La producción comercial de ácido acético se revoluciono en la década de 1978 a 1988. La oxidación catalítica en fase líquida de butano-nafta ha disminuido precipitadamente, la carbonilación del metanol o metil-acetato ha llegado a ser la tecnología preferida en el mercado internacional. La recuperación de los subproductos en otras oxidaciones de hidrocarburos, como por ejemplo; la oxidación de xileno en ácido tereftálico, y la conversión de propileno en ácido acrílico, también han ido aumentando. La producción a partir de gas de síntesis está incrementando y el desarrollo de materiales crudos alternativos se están considerando seriamente, tras dislocaciones extendidas en el costo de los materiales crudos.

Algunas de las tecnologías para la producción de este petroquímico son: Oxidación de acetaldehído, carbonilación del metanol, y oxidación catalítica en fase líquida del butano-nafta.

PROCESO DEL ÁCIDO ACÉTICO DE CHIYODA ACETICA®

El ácido acético es un importante material utilizado en la producción de, acetato de etilo acetato de vinilo, anhídrido acético, ácido tereftálico polimerizado (PTA por sus siglas en inglés). El consumo de este petroquímico en Asia incrementa típicamente de 7 a 8 por ciento anualmente, el requerimiento de ácido acético para la producción de PTA es la razón más importante y destacada de dicho incremento. Aunque hay varios métodos para producir ácido acético como la oxidación del acetaldehído, oxidación directa de etileno, síntesis a partir de metanol y monóxido de carbono, la carbonilación del metanol, son ejemplos de los procesos más utilizados.

El proceso que se describe a continuación fue desarrollado y es propiedad de Chiyoda Acetic Acid Process ACETICA®. El proceso de ACETICA está basado en la presencia de un catalizador heterogéneo de rodio en el complejo de rodio activo que es químicamente inmovilizado en una resina de polivinilpiridina. Para minimizar el desgaste del catalizador sólido es empleado un reactor de columna de burbujas. Este sistema de catalizador inmovilizado tiene la siguiente ventaja sobre el catalizador convencional de rodio líquido:

El manejo del catalizador es sencillo debido a que no necesita ser recuperado por separación de rodio desde el líquido de reacción.

Un alto nivel de productividad del reactor puede ser obtenido porque la concentración del rodio puede ser incrementada sin las limitaciones impuestas por la solubilidad.

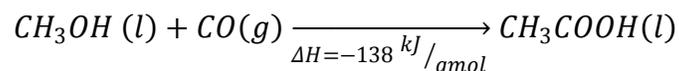
La formación de subproductos puede ser evitada con una baja concentración de agua.

La corrosión del medio ambiente es moderada porque la concentración del yoduro de hidrógeno es baja.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

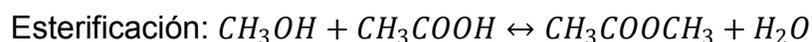
Estas son las principales reacciones químicas que se llevan a cabo en el proceso:

La reacción neta de la carbonilación del metanol es:



Esta reacción es llevada a cabo a temperaturas (170 – 190 °C) y presiones (3.0 - 4.5 MPa) moderadas, en presencia de un catalizador heterogéneo de rodio y yoduro de metilo como promotor en un reactor columna de burbujas. Los rendimientos usuales del ácido acético basados: en el consumo de metanol mayor al 99 por ciento y basado en el consumo de CO mayor al 92 por ciento.

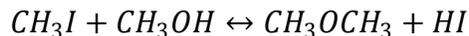
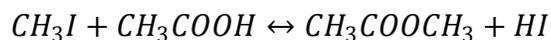
En solución ocurren las siguientes reacciones de equilibrio:



El yoduro de hidrógeno es formado en solución por la hidrólisis del metal yodo.



Ciertas cantidades de metanol y ácido acético reaccionan con el yoduro de metilo como se muestra en la parte de abajo:



El proceso consta de las siguientes unidades:

ALIMENTACIÓN/ABSORCIÓN/REACCIÓN

El compresor recibe el CO por una tubería en el límite de batería, después de que la humedad es removida el CO se burbujea dentro del reactor de carbonilación. Para mejorar la eficiencia de la absorción el metanol fresco es dividida en dos corrientes, cada una alimenta a un absorbedor uno de alta presión y otro de baja presión, parte del metanol alimentado hace contacto con el gas de salida del reactor en el absorbedor de alta presión, el cual contiene CO, yoduro de metilo,

acetato de metilo, entre otros. La otra parte del metanol alimentado hace contacto con gases ligeros en el absorbedor de baja presión provenientes de la unidad de destilación. El propósito principal de este sistema de absorción es maximizar la recuperación del acetato de metilo y el yoduro de metilo. Las corrientes alimentadas de metanol que salen de los absorbedores son recombinadas y mezcladas con el líquido recirculado desde el recirculador vessel y el yoduro de metilo proveniente de la unidad de generación del mismo. La corriente combinada y recirculada es descargada en el reactor en la sección del fondo. El metanol, CO, y el líquido recirculado de la unidad de destilación se introducen al reactor por la sección del fondo. El CO comprimido se alimenta a través de un burbujeador para lograr una distribución uniforme. (Falta). La circulación dentro del reactor es manejada por la diferencia de densidades entre la zona rica en CO y la zona empobrecida de CO. La alta velocidad de agitación de los reactantes hace que el CO se disuelva rápidamente en la fase líquida, de manera que la transferencia de masa en el sistema no está controlada. El CO sin reaccionar y otros subproductos gaseosos son llevados al separador desde la parte de arriba del absorbedor de alta presión. Una porción del efluente líquido del reactor (ácido acético crudo) es desacoplado por gravedad de los sólidos suspendidos en el separador y para su posterior envío a la unidad de destilación, la mezcla restante de catalizador y líquido es enfriada con la finalidad de remover el calor de reacción y es regresada a la corriente descendente del reactor para mantener la circulación. El enfriador del reactor genera vapor de baja presión por la recuperación del calor de reacción que es usado como fuente de calor de la unidad de destilación. La retención del catalizador dentro del reactor es casi del 100 por ciento.

UNIDAD DE DESTILACIÓN

Los propósitos de esta unidad son la purificación del ácido acético crudo, mantener una condición estable en términos de contenido de agua e impurezas y recuperar hidrocarburos de valor, incluyendo yoduro de metilo.

La descarga del reactor contiene ácido acético crudo, acetato de metilo, agua monóxido de carbono, etc. El efluente es evaporado y las corrientes de vapor y

líquido son separadas en un tanque flash, la fase líquida se recircula al reactor, y la fase vapor alimenta la columna de deshidratación donde se remueven los gases disueltos, componentes orgánicos ligeros y agua, la cabeza es condensada y pasada al reflujo, los materiales volátiles no condensados constan principalmente de CO y cantidades menores de yoduro de metilo son enviados al absorbedor de baja presión. Una parte del condensado líquido es enviado a la columna de exceso de agua, el resto se regresa al reactor. El lado de la corriente que contiene yoduro de hidrogeno, agua, y ácido acético es retirado de la columna, el ácido acético deshidratado que sale del fondo de la columna es enviado a la columna de terminado, en esta columna son removidos los subproductos pesados (predominantemente ácido propiónico) con pequeñas cantidades de ácido acético, que sale en la parte del fondo, esta corriente es enviada al incinerador, junto con pequeñas cantidades de gases ligeros que contienen trazas de subproductos del cracking térmico, el producto sale por la parte media de la columna y se envía a la unidad de tratamiento del producto.

UNIDAD DE TRATAMIENTO DEL PRODUCTO

UNIDAD DE GENERACIÓN DE YODURO DE METILO

UNIDAD DE REMOCIÓN DEL YODURO

El producto todavía contiene trazas de componentes de yoduro que pueden perjudicar al catalizador en la planta de acetato de vinilo. En esta sección dichas trazas son adsorbidas reduciendo los niveles de yoduro a menos de 3 partes por billón.

UNIDAD DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS

OXIDO DE ETILENO

El óxido de etileno ha sido producido comercialmente a través de dos métodos básicos: el proceso de la clorhidrina y el proceso de oxidación directa. El proceso de la clorhidrina fue introducido durante la primera guerra mundial en Alemania por Badische Anilin Soda Fabrik (BASF) y otros. El proceso consistía primero en una reacción de etileno con ácido hipocloroso, seguido de una deshidrocloración resultando clorhidrina con cal para finalmente producir óxido de etileno y cloruro de calcio. Union Carbide Corp. introdujo el proceso comercialmente en Estados Unidos de América por primera vez en 1925. El proceso de la clorhidrina no fue competitivo económicamente y es por ello que fue reemplazado por el proceso de oxidación directa convirtiéndose ésta en la tecnología dominante.

Algunos de los derivados del óxido de etileno son el etilenglicol, agente surfactantes no iónicos, etanolaminas, glicoleteres, polietilenglicol, óxido de polietileno.

Algunas de las tecnologías alternativas para producir óxido de etileno son:

Proceso en fase líquida catalizada por arsénico.- Se pretende la epoxidación selectiva de etileno por peróxido de hidrogeno en un solvente de 1-4 dioxano en presencia de un catalizador de arsénico. No se observa degradación del solvente. El óxido de etileno es el único producto detectado. El catalizador usado puede ser arsénico elemental, o un compuesto de arsénico, o ambos.

Epoxidación catalizada por talio.- El uso de Talio (III) para oxidar olefinas y producir glicoles, carbonilos o epóxidos es bien conocida. Porque la epoxidación con Tl (III) estequiométricamente produce Tl (I), es necesario reoxidar. Los principales beneficios del proceso son un alto rendimiento de óxido de etileno, flexibilidad para producir óxido de etileno u óxido de propileno, y el potencial de un útil subproducto, el acetaldehído. Los avances usando hidroperóxidos orgánicos en lugar de oxígeno para la oxidación ofrecen promesas considerables, en cuanto a las reacciones éstas son rápidas y se pueden usar bajas presiones.

Lummus proceso con hipoclorito.- Un proceso para producir óxido de etileno u óxido de propileno usando ter-butil hipoclorito. La química de este proceso es paralela a la clásica de tecnología de la clorhidrina con recirculación de salmuera. Las ventajas del reactor son un alto rendimiento de etileno reduciendo el tamaño del reactor, y bajando los requerimientos de vapor para el paso de la saponificación. Sin embargo tiene desventajas como un alto costo de inversión para una planta grande, dificultando la destilación, y las pérdidas de ter-butil alcohol en el proceso.

Epoxidación con hidroperóxidos en fase líquida.- El proceso es similar a la ruta catalizada por arsénico, solo que aquí utilizan como catalizadores, molibdeno, vanadio y tungsteno, el oxidante preferido es el ter-butil hidroperóxido.

Procesos electroquímicos.- Varias patentes proponen que el óxido de etileno se puede producir con buenos rendimientos añadiendo cantidades farádicas de hidrogeno sustancialmente puro, cuando el agua y el etileno reaccionen en una celda electroquímica se forma el óxido de etileno e hidrógeno.

Oxidación directa en estado inestable.- La interrupción periódica de las alimentaciones puede ser usada para reducir los gradientes de temperatura asociados con la oxidación convencional del etileno sobre un catalizador de plata. Se ha investigado una operación periódica y estable de un reactor empacado. Pero periódicamente varía la concentración de las alimentaciones ya sea de etileno, oxígeno, o ambas.

Oxidación directa en lecho fluidizado.- Sólo un proceso desarrollado por Vulcan Atlantic, fue reportado exitoso demostrándolo en una planta piloto. El reactor de lecho fluidizado es descrito como un convertidor multitubo que produce una transferencia de calor uniforme en la coraza del convertidor y minimizando el regreso de la mezcla al catalizador fluidizado. Empleando gas a alta velocidad, la productividad de óxido de etileno por unidad de volumen de catalizador es estima de tres a cuatro veces más que el número máximo reportado por un reactor

tubular convencional de lecho fluidizado. A pesar de los resultados no se ha reportado el uso comercial de esta tecnología.

Biológicos.- Varias patentes pretenden la producción de óxido de etileno a partir de una amplia variedad de materiales usando enzimas como catalizadores. Sin embargo no han propuesto rutas de producción comercial basados en mecanismos biológicos.

El proceso de oxidación directa como su nombre lo indica utiliza un catalizador de oxidación con oxígeno sobre plata. El proceso se puede dividir en dos categorías dependiendo de la fuente del agente oxidante: Aire u oxígeno. En el primero el aire enriquecido con oxígeno es alimentado directamente al sistema, y en el segundo una corriente de oxígeno de alta pureza (>95% mol) proveniente de una unidad de separación de aire es empleada como fuente del agente oxidante. Union Carbide Corp. fue el primero en comercializar el proceso basado en aire en 1937. El primer sistema basado en oxígeno fue comercializado por Shell Oil Co. en 1958.

La principal diferencia entre el proceso basado en aire y el proceso basado en oxígeno radica en los costos de inversión de los procesos. El proceso basado en aire requiere una inversión adicional en la purga de los reactores y los absorbedores, y para la recuperación de la energía del gas venteado. En comparación para una planta de tamaño mediano a grande (con capacidad de producción >20000 t/año), el proceso basado en oxígeno tiene un costo de inversión más bajo, aun incluyendo la unidad de separación de aire. En cambio para las plantas de pequeña a mediana escala, es más barato el proceso basado en aire.

En cuanto a los costos de operación también hay diferencias significativas entre los dos procesos. Los costos del catalizador de plata, oxígeno y etileno son factores críticos determinantes de los aspectos económicos. Para un tipo de catalizador dado, el proceso basado en oxígeno opera con alta selectividad y requiere un pequeño volumen de catalizador. A pesar de que el costo del etileno comprende el 60% del costo total de la producción en ambos procesos, el

incremento del producto entre un proceso y otro solo es influenciado ligeramente por los cambios en el precio del etileno⁷.

La planta basada en oxígeno no tiene una corriente de purga de gas a alta presión de suficiente volumen como para hacer atractiva la recuperación de energía, como en el proceso basado en aire. El proceso basado en oxígeno también tiene un requerimiento considerable de vapor para depurar el CO₂ en la unidad de remoción del mismo. Los costos de compresión para el proceso basado en oxígeno incluyendo la unidad de separación de aire son ligeramente más altos que para el sistema basado en aire.

Dentro de los aspectos económicos también se considera la pureza de las materias primas. Si la pureza del oxígeno es baja, el volumen del gas de purga rico en etileno se incrementa marcadamente, y el proceso basado en oxígeno se vuelve poco atractivo.

Ambos procesos se pueden diseñar comparando las siguientes áreas: Calidad del producto, flexibilidad del proceso para la operación y disminución de la producción, así como la fiabilidad del funcionamiento. Para ambos procesos se tienen valores de operación de 8000 h/año típicamente. La fiabilidad del proceso basado en aire está estrechamente vinculada a la fiabilidad de la planta de separación de aire, en el proceso basado en aire, la operación del compresor multietapa de aire, y la recuperación de energía del gas venteado son cruciales.

⁷ Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4^a edición, New York, Vol. 9, Wiley Interscience, 1992, p. 948.

CAPÍTULO V.
CADENA DEL PROPILENO Y OLEFINAS LIGERAS

Tabla 4. Derivados del propileno.

Propileno	Acrylonitrilo	Fibras acrílicas Polibutadieno-acrilonitrilo Acrilatos y ácido acrílico Acetonitrilo
	Cumeno	Acetona Metacrilato de metilo Resinas acrílicas Metilisobutilcetona Fenol Fenol-formaldehído p-ter-Butilfenol Bisfenol A Resinas epóxicas
	Tetrámero del propileno	Dodecilbenceno Dodecilbencensulfonato de sodio
	Polipropileno	
	Óxido de propileno	
	Alcohol isopropílico	
	Epiclorhidrina	
	Acroleína	
Metionina		

Fuente: Elaboración propia

PROPILENO

El propileno es quizá la materia prima más vieja de la petroquímica y es una de las olefinas ligeras principales, ya que es un producto clave para producir una amplia gama de polímeros y productos intermedios. Es usado ampliamente en la

alquilación, como materia prima para mejorar el octanaje de la gasolina. Adicionalmente grandes cantidades de propileno son usadas en plásticos como el propileno, y en químicos como el acrilonitrilo, óxido de propileno, 2-propanol, y cumeno que a su vez es usado para hacer, empaques, revestimientos, textiles, automóviles, productos médicos, fibras y otros productos de consumo. El propileno se produce primariamente como un subproducto de la refinación del petróleo y subproducto de la producción de etileno.

Algunos procesos alternativos para la producción de este petroquímico son las técnicas avanzadas de cracking como por ejemplo: combustibles sintéticos, producción de refinería, CATOFIN de ABB Lummus, OLEFLEX de UOP, Deshidrogenación en lecho fluidizado (FBD), de Snamprogetti, y reformación activa con vapor (STAR) de Phillips Petroleum. Estas tecnologías difieren principalmente en el tipo de catalizador, y el diseño del reactor. Los métodos usados para incrementar la producción modifican la presión de operación, uso de diluentes, y temperaturas de reacción, según la tecnología de que se trate.

Producción de refinería.- Aquí el propileno se forma como un subproducto del “cracking” catalítico de los gasóleos ligeros, y en menor medida de los procesos térmicos. La cantidad total de propileno obtenido depende de la mezcla, y los productos de pizarra específicos de la refinería.

Combustibles sintéticos.- Los hidrocarburos líquidos hechos de fuentes distintas al petróleo se pueden usar en “crackers” de vapor para producir olefinas. Los trabajos realizados con catalizadores de Fischer-Tropsch indican que las olefinas se pueden elaborar directamente a partir de gas de síntesis, monóxido de carbono e hidrógeno⁸.

Proceso CATOFIN.- Usa un catalizador relativamente barato y duradero de óxido de cromo sobre alumina. El catalizador se puede regenerar fácil y rápido, bajo condiciones severas sin perder actividad. Para mejorar la selectividad e

⁸ Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4^a edición, New York, Vol. 20, Wiley Interscience, 1992, p. 258.

incrementar la conversión esta tecnología usa el vacío. La deshidrogenación es llevada a cabo en fase gas sobre lecho fijo. Debido a que el catalizador se cubre de carbón rápidamente, por lo general se usan cinco reactores. Dos se encuentran operando, otros dos están siendo regenerados y uno está siendo purgado. Los reactores están en ciclos entre la reacción, recalentamiento y regeneración, la inercia térmica de los catalizadores controlan el tiempo de cada ciclo, que típicamente es de menos de 10 minutos⁹. Esta tecnología se comercializó por primera vez en 1986 para la producción de isobutileno. La primera planta para producir propileno tiene una capacidad de 245,000 toneladas métricas por año, y se construyó en Antwerp por North Sea Petrochemicals, en colaboración con Himont y Statoil¹⁰. PEMEX también tiene en Morelos una planta de este tipo para la producción de propileno con una capacidad de 340,000 toneladas métricas por año¹¹.

Proceso OLEFLEX.- Utiliza un múltiple lado a lado, flujo radial, reactores de lecho móvil conectados en serie. El calor de reacción es suministrado por precalentamiento de la alimentación y calentadores entre etapas. La reacción en fase gas se lleva a cabo sobre un catalizador de platino soportado por alumina, en condiciones de operación muy cercanas a las isotérmicas. El efluente del último reactor se envía a la sección de recuperación del producto, aquí la corriente es enfriada, comprimida, lavada, y posteriormente enviada a un sistema de separación criogénico. Los lavadores tienen dos funciones: (1) remover las trazas de agua formadas por la regeneración del catalizador y (2) remover el sulfuro de hidrógeno. El efluente tratado es parcialmente condensado en el sistema de separación criogénico y dirigido al separador.

El separador se divide en dos secciones: separador de gas y separador de líquido. Del separador de gas se obtienen dos corrientes, una es recirculada, y la otra es

⁹ Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 20, Wiley Interscience, 1992, p. 259.

¹⁰ Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 20, Wiley Interscience, 1992, p. 259.

¹¹ Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 20, Wiley Interscience, 1992, p. 259.

gas neto el cual es hidrógeno con una pureza de 90 a 93% mol, las impurezas de esta corriente son principalmente metano y etano. La corriente del separador líquido contiene principalmente olefina y parafina sin reaccionar, y son recirculadas para su procesamiento.

TECNOLOGÍA LURGI MTP®

La tecnología convencional del cracking con vapor cuenta con la mayor producción de propileno a nivel mundial. Ya que en este proceso el propileno es un subproducto del etileno, la tasa anual de crecimiento esperada para el propileno que es mayor que para el etileno no puede ser cubierta solamente con las tecnologías existentes.

La producción de propileno a partir de metanol ha sido considerada una interesante alternativa a la producción tradicional producción a partir de petróleo. El metanol es un producto intermedio considerado fácil de almacenar y administrar para el uso del hasta ahora inutilizado gas natural. Así el incremento de la demanda del propileno en el mercado global también podría ser cubierto usando metanol que es de bajo costo.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

REACTOR DME

La mayor parte de la alimentación de metanol se evapora, se sobrecalienta, y se alimenta al reactor (DME), como el nombre de la unidad lo indica el metanol se convierte en dimetil éter (DME por su siglas en inglés) y agua. Una pequeña parte del metanol es usado como solvente para la purificación del producto en la unidad de remoción de DME. El reactor es adiabático y de una sola etapa y usa un catalizador de óxido de aluminio, la reacción es la siguiente:

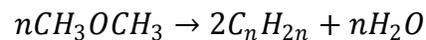


Las características del catalizador son alta actividad y alta selectividad, acercando al equilibrio termodinámico, la reacción es exotérmica y el equilibrio es casi

independiente de la presión de operación. El proceso es diseñado para obtener una alta conversión y condiciones de operación moderadas.

REACTOR MTP

Para un mejor aprovechamiento de las condiciones isotérmicas, el reactor MTP (metanol a propileno) fue diseñado con seis etapas, incluyendo seis lechos catalíticos. El producto del reactor DME se divide en seis corrientes, y cada una alimenta una etapa. Esta unidad emplea catalizadores de zeolita. La reacción es:



El catalizador del reactor se regenera cuando la conversión cae por debajo de los límites económicos. La regeneración se hace in situ por combustión controlada de coque con una mezcla de aire y nitrógeno. Para asegurar la operación continua de la planta, el diseño consta de tres trenes de proceso. Dos trenes están en operación mientras uno se regenera o está en paro.

TORRE DE ENFRIAMIENTO Y SEPARACIÓN DE AGUA

El efluente del reactor contiene naftenos, parafinas, compuestos aromáticos y componentes ligeros, así como olefinas y agua de reacción. Los rendimientos en por ciento en peso son aproximadamente las siguientes: 85% olefinas, 9% parafinas, menos del 3% compuestos aromáticos, y 2% naftenos. El producto de reacción se enfría en intercambiadores de calor y finalmente en la torre de enfriamiento. El producto de cabeza de la columna son hidrocarburos, mientras el agua es condensada y se envía a una columna de recuperación de metanol. Dado que el efluente del reactor sale a baja presión se envía a una primera etapa de compresión con una muy pequeña caída de presión. Además de los compuestos mencionados la reacción forma pequeñas cantidades de ácidos orgánicos que son neutralizados agregando una solución cáustica.

COMPRESIÓN

SEPARACIÓN

POLIPROPILENO

Los procesos de polimerización del propileno (PP) han sufrido un número de cambios revolucionario desde el primer proceso para la producción de PP cristalino, fueron comercializados en 1957 por Motecatini en Italia y Hércules en EUA. Los primeros procesos fueron basados sobre el descubrimiento de Natta en 1954, que un catalizador de Ziegler podía ser utilizado para producir PP altamente isotáctico. Los polímeros cristalinos estereoregulares fabricados con esta tecnología tuvieron suficiente atractivo económico y el desempeño de sus propiedades se convirtieron en significativos termoplásticos comerciales en un periodo extraordinariamente corto. Consecuentemente Ziegler y Natta fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en 1963. Otras tecnologías inventadas durante este mismo periodo fueron incapaces de lograr un desempeño comercialmente viable. La tremenda cantidad de actividad en la polimerización de olefinas llevo en ese momento a una interferencia masiva de patentes en EUA, y el premiado con la patente de EUA fue Philips por la composición de materia de PP cristalino. Mejoras en los catalizadores básicos de Ziegler–Natta hechas en Solvay incrementaron la actividad y la estereoregularidad de de estos sistemas catalíticos, extendiendo sus aplicaciones comerciales. Sin embargo, en la mayoría de los casos, un sistema de catalizadores de alto rendimiento inventados con el apoyo de Montedison and Mitsui Petrochemicals, son usados en plantas que fueron construidas cerca de la década de 1980. El desempeño superior de estos sistemas permitió el uso de procesos simplificados con dramáticas reducciones en los costos de inversión y operación. Esta revolución en la economía de la producción de PP estimuló un incremento en la capacidad a nivel mundial en la década de 1980.

Se ha generado interés por los avances hechos en la polimerización de PP catalizada homogéneamente usando metallocenos. Los polímeros fabricados con estos sistemas de catalizadores tienen un balance inusual de propiedades que pueden ser comercialmente atractivas.

PROCESO CHISSO PARA PROPILENO EN FASE GAS

Este proceso utiliza catalizadores de Ziegler – Natta, y ocurre en fase gas. Los compuestos del sistema catalítico son los siguientes:

Catalizador: $TiCl_4/MgCl_2$

Cocatalizador: Trietilaluminio (TEA)

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

PURIFICACIÓN DEL MONÓMERO

Este paso se lleva a cabo con el fin de retirar de la materia prima sustancias que puedan envenenar al catalizador, y por otro lado, para lograr el potencial más alto del catalizador. De esta manera venenos específicos del catalizador como oxígeno, compuestos oxigenados o con contenidos de azufre, son reducidos a niveles aceptables. El sistema de purificación es regenerado necesariamente.

PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

La preparación del catalizador y el equipo de alimentación del mismo han sido simplificados. El catalizador que está usualmente en un hidrocarburo es medido y alimentado al reactor desde el tambor de retención. El trietilaluminio como cocatalizador también es medido y alimentado de forma ordenada al reactor. La proporción de catalizador alimentado es controlado exactamente para lograr el rendimiento de la producción deseado manteniendo una proporción de catalizador y cocatalizador comparable con la proporción de la alimentación.

POLIMERIZACIÓN

El reactor opera a una presión relativamente baja de 2.0 a 2.5 MPa y temperatura de 60 a 80 °C. En el reactor partículas cristalinas de PP se forman continuamente por medio de la polimerización del monómero en fase gas en presencia del sistema catalítico. El monómero evaporado que sale del reactor es parcialmente condensado y recirculado al reactor. El monómero líquido es rociado sobre el lecho de polvo agitado para proveer enfriamiento a la reacción de polimerización

exotérmica. El flujo de monómero líquido es controlado para lograr el perfil deseado de temperatura en el reactor. El monómero fresco es alimentado al reactor según sea necesario. El gas no condensado se recircula al fondo del reactor con la ayuda de un compresor. El hidrógeno se agrega a la corriente para controlar el peso molecular del polímero.

Para la producción de homopolímero solamente se alimenta propileno, y para la producción de un copolímero al azar se agrega al propileno una cantidad relativamente pequeña y controlada de etileno. Para la producción de un copolímero de impacto, se requiere un segundo reactor en serie para la polimerización secuencial.

DESACTIVACIÓN DEL POLVO

Para la producción de un homopolímero o copolímero, el polvo proveniente del último reactor de polimerización es liberado periódicamente en el sistema de separación gas – polvo dentro de una columna de purga. La presión liberada sobre el polvo a condiciones cercanas a las ambientales facilita la remoción y recuperación de los monómeros olefínicos para su recirculación. El flujo de gas nitrógeno húmedo a contracorriente dentro de la columna de purga desactiva los residuos del sistema catalítico. El monómero en la corriente de gas de salida de la columna de purga es opcionalmente alimentado a la unidad de recuperación de propileno o enviado a una planta cercana de recuperación de olefina. El polvo es transportado para una medición gravimétrica en el equipo de peletización.

PELETIZACIÓN DEL PRODUCTO

En esta operación, el polvo del polímero es convertido en una amplia variedad de resinas peletizadas, cada una adaptada para aplicaciones específicas en el mercado. El sistema de extrusión está diseñado para medir exactamente los aditivos requeridos para el producto con un alto grado de desempeño y consistencia. El polvo del polímero y los aditivos son alimentados continuamente a un sistema de bombeo de mezcla energéticamente eficiente y después a una troqueladora de agua formándose en ella “pellets” uniformes del polímero. Estos

“pellets” son enfriados y secados. Después la mezcla de “pellets” pueden ser enviados directamente al transporte y/o almacenamiento.

CUMENO

El cumeno como producto químico intermedio, era producido mediante un proceso de reacción modificado de Friedel – Crafts, que usaba catalizadores acidificados para alquilar el benceno con propileno. La mayor parte del cumeno fabricado con este método usaba un catalizador sólido de ácido fosfórico, el resto con un catalizador de cloruro de aluminio.

El proceso usaba un reactor adiabático para la alquilación exotérmica. Una parte significativa del calor era recuperada en el precalentamiento de la alimentación, y en la rectificación del efluente para generar una porción de recirculación de benceno.

Además la purificación del producto incluía la recuperación del remanente de benceno, tratamiento de los residuos, y el fraccionamiento para remover pequeñas cantidades de olefina, oligómeros, y materiales pesados respectivamente. La alimentación de propileno podía ser pura o contener una substancial cantidad de propano, que podía provenir de un efluente de refinería resultado de una operación de “cracking” catalítico. Sin embargo; la alimentación debía estar esencialmente libre de etileno y butilenos, para evitar la contaminación del producto con etil- y butil-bencenos.

Se sugirieron algunos otros sistemas catalíticos, como fluoruro de boro, silicas cristalinas y no cristalinas, y aluminosilicatos. Aunque no existen instalaciones comerciales.

PRODUCCIÓN DE CUMENO ABB LUMMUS GLOBAL VÍA CDCUMENE®

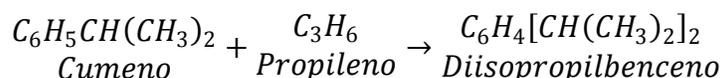
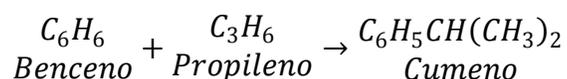
El proceso del cumeno fue desarrollado originalmente entre el año de 1939 y 1945 para cubrir la demanda de gasolina de alto octano para la aviación durante la segunda guerra mundial. Hoy en día casi todo el suministro de cumeno del mundo es usado para producir fenol y acetona. Cabe mencionar que hoy en día el cumeno, fenol, y acetona se producen simultáneamente.

El cumeno de alta pureza es producido por la alquilación catalítica del benceno con propileno en cualquiera de las dos fases líquido o vapor. La tecnología de los catalizadores de zeolita es usada ahora en casi todas las nuevas plantas de cumeno del mundo, reemplazando al ácido fosfórico sólido en fase vapor (SPA) y al catalizador de aluminio clorado en fase líquida. La tecnología de SPA tiene dos grandes desventajas: El rendimiento está limitado alrededor del 95 por ciento, y el catalizador no se puede regenerar por lo que hay que desecharlo. Mientras que el aluminio clorado genera residuos en las corrientes, sufre corrosión y hace menos puro el producto. La tecnología del catalizador de Zeolita está siendo usada para reemplazar o modernizar estas tecnologías en plantas existentes porque las zeolitas no son corrosivas, regenerables, ambientalmente amigables y dan un alto rendimiento y alta pureza del producto.

Este proceso también se basa en el uso de zeolitas como catalizadores, convierte el benceno y el propileno en cumeno de alta calidad. Como se ha mencionado representa una mejora sustancial sobre las viejas tecnologías y se caracteriza por su alto rendimiento y alta pureza excepcionales.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

ALQUILACIÓN



El sistema de reacción consta de dos etapas, el reactor de alquilación y el reactor de terminado. El propileno se introduce por la parte del fondo de la zona de reactor como un vapor, y el benceno se introduce por la parte superior en forma líquida. El benceno se alquila para formar cumeno sobre un catalizador de zeolita empacado de una manera especial para permitir al reactor operar en dos fases, vapor y líquido. Las alquilaciones sucesivas producen cierta cantidad de

diisopropilbenceno, y mucha menor medida isopropilbenceno, y algunas trazas de compuestos con altos puntos de ebullición.

Todas las reacciones de alquilación son altamente exotérmicas. El calor de reacción se remueve eficientemente por evaporación de benceno de modo que la alquilación puede proveer condiciones isotérmicas mientras se mantiene una alta productividad del catalizador. Como resultado de la operación isotérmica, la selectividad del cumeno es alta. La recirculación interna de benceno requiere ser minimizada para mantener un alto rendimiento global.

TRANSALQUILACIÓN



Una mezcla de di y triisopropilbencenos son mezclados con benceno y enviados al transalquilador, donde una porción de los bencenos polialquilados se transforman en cumeno. La reacción es térmicamente neutra y está limitada por el equilibrio químico. El efluente del proceso se alimentan por la sección del fondo a la columna de destilación catalítica, donde el cumeno y pesados son recuperados.

DESTILACIÓN

El cumeno y otros productos alquilados provenientes del fondo de la columna de destilación catalítica se envían a una columna de cumeno, mismo que es producto de cabeza de dicha columna, los productos de fondo, es decir; aquellos más pesados que el cumeno se recirculan a la sección de transalquilación para su conversión.

OXO ALCOHOLES

Los alcoholes son compuestos orgánicos formados a partir de los hidrocarburos mediante la sustitución de uno o más grupos hidroxilo por un número igual de átomos de hidrógeno. El término se hace también extensivo a diversos productos sustituidos que tienen carácter neutro y que contienen uno o más grupos alcoholes.

Los alcoholes se utilizan como productos químicos intermedios y disolventes en las industrias de textiles, colorantes, productos químicos, detergentes, perfumes, alimentos, bebidas, cosméticos, pinturas y barnices. Algunos compuestos se utilizan también en la desnaturalización del alcohol, en productos de limpieza, aceites y tintas de secado rápido, anticongelantes, agentes espumantes y en la flotación de minerales, también se pueden convertir en ésteres, que son utilizados para producir PVC. En algunos casos los ésteres son usados en fórmulas de lubricantes sintéticos. Los alcoholes producidos con olefinas lineales se pueden convertir en detergentes. Los aldehídos producidos con olefinas lineales son productos intermedios que se pueden convertir en largas cadenas de aminas con una amplia gama de aplicaciones especialmente en la fabricación de químicos. A continuación se exponen los usos de algunos de los alcoholes más comunes.

El n-butanol se emplea como disolvente de pinturas, lacas, barnices, resinas naturales y sintéticas, gomas, aceites vegetales, tintes y alcaloides. Se utiliza como sustancia intermedia en la fabricación de productos químicos y farmacéuticos, y en las industrias de cuero artificial, textiles, gafas de seguridad, pastas de caucho, barnices de laca, impermeables, y perfumes. El sec-butanol se utiliza también como disolvente y producto químico intermedio, y se encuentra en líquidos hidráulicos de frenos, limpiadores industriales, abrillantadores, decapantes de pinturas, agentes de flotación para minerales, esencias de frutas, perfumes y colorantes. El isobutanol, un disolvente para revestimientos de superficie y adhesivos, se emplea en lacas, decapantes de pinturas, perfumes, productos de limpieza y líquidos hidráulicos. El terc-butanol se utiliza para la eliminación del agua de los productos, como disolvente en la fabricación de fármacos, perfumes y

aromas, y como producto químico intermedio. También es un ingrediente de productos industriales de alcohol, un desnaturalizante de alcoholes y un cebador de octano en gasolinas.

Los alcoholes amílicos actúan como espumantes en la flotación de minerales. Muchos alcoholes, entre ellos el alcohol metilamílico, 2-etilbutanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol, 2-octanol y metilciclohexanol, se utilizan en la fabricación de lacas. Además de sus numerosas aplicaciones como disolventes, el ciclohexanol y el metilciclohexanol son también útiles en la industria textil. El ciclohexanol se utiliza en el acabado de tejidos, el procesado del cuero y como homogeneizador de jabones y emulsiones detergentes sintéticas. El metilciclohexanol es un componente de productos quitamanchas a base de jabón y un agente de mezcla en jabones y detergentes para tejidos especiales. El alcohol bencílico se utiliza en la preparación de perfumes, productos farmacéuticos, cosméticos, colorantes, tintas y ésteres bencílicos. Sirve también como disolvente de lacas, plastificante y desengrasante en productos para la limpieza de alfombras. El 2-cloroetanol se emplea como agente de limpieza y disolvente de éteres de celulosa.

El etanol es la materia prima de numerosos productos, como acetaldehído, éter etílico y cloroetano. Se utiliza como anticongelante, aditivo alimentario y medio de crecimiento de levaduras, en la fabricación de revestimientos de superficie y en la preparación de mezclas de gasolina y alcohol etílico. La producción de butadieno a partir de alcohol etílico ha tenido una gran importancia en las industrias de los plásticos y el caucho sintético. El alcohol etílico puede disolver muchas sustancias y, por este motivo, se utiliza como disolvente en la fabricación de fármacos, plásticos, lacas, barnices, plastificantes, perfumes, cosméticos, y aceleradores de hule sintético.

El pentanol se utiliza en la fabricación de lacas, pinturas, barnices, decapantes, caucho, plásticos, explosivos, líquidos hidráulicos, pegamentos para calzado, perfumes, productos químicos y farmacéuticos, y en la extracción de grasas. Cuando se utilizan como disolventes, sirven perfectamente las mezclas de

alcoholes, pero para síntesis químicas o extracciones más selectivas se requieren a menudo productos más puros.

Después del cloruro de alilo, el alcohol alílico es el compuesto alílico más importante en la industria. Se utiliza en la fabricación de productos farmacéuticos y en síntesis químicas en general, pero sobre todo para la producción de una serie de ésteres alílicos, los más importantes de los cuales son el ftalato de dialilo y el isoftalato de dialilo, que sirven de monómeros y polímeros.

OXO ALCOHOLES JOHNSON MATTHEY PROCESS™

Este proceso puede ser usado para convertir una amplia gama de olefinas a los alcoholes correspondientes. Una olefina es convertida en un aldehído por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno, esta reacción es denominada de hidroformilación o reacción de oxidación. El aldehído es entonces hidrogenado al alcohol y este a su vez es purificado por destilación y opcionalmente por hidrorrefinado.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

HIDROFORMILACIÓN

La alimentación de olefinas reacciona en una mezcla 50–50 de monóxido de carbono e hidrógeno a una presión de 245 bar y un rango de temperatura entre 95–180 °C, el valor de la temperatura depende de la olefina alimentada y de las propiedades requeridas del alcohol. Esto produce un aldehído que contiene un átomo de carbono más que la olefina alimentada.

La reacción es exotérmica y el calor es transportado fuera en un tren de enfriadores de agua. El número de reactores es determinado por la capacidad requerida de la planta.

La reacción es catalizada por una baja concentración de un catalizador homogéneo de rodio desligado, este es agregado y disuelto en la alimentación de olefina como una sal de rodio, que en la presencia de monóxido de carbono e

hidrógeno se convierte en la especie catalítica. Bajo las condiciones utilizadas para la reacción el rodio cataliza la reacción de hidroformilación, pero no la hidrogenación del aldehído, por lo que se reduce la formación de subproductos. Las olefinas con más de cuatro átomos de carbono tienen muchos isómeros, algunos de los cuales resultan difíciles de hidroformilar, el rodio es capaz de mover el doble enlace a diferentes posiciones en la molécula haciéndola más accesible. En el caso de las olefinas terminales (alfa olefinas) es importante asegurarse que el doble enlace no sea cambiado de posición. Las condiciones usadas en esta etapa mueven el doble enlace o lo mantienen fijo dependiendo de las propiedades requeridas en el alcohol.

RECOLECCIÓN DEL CATALIZADOR DE RODIO

La reducción de la presión siguiente a la etapa de hidroformilación, libera el hidrógeno y el monóxido de carbono disueltos, algunos de los cuales son recirculados a la sección de hidroformilación y el resto se envía al sistema de gas combustible.

La mezcla de aldehído–olefina pasa a través de una serie de camas de resina de intercambio iónico en las que el rodio es extraído. Cada tres semanas la resina es removida de la planta e incinerada, al mismo tiempo una cama de resina fresca es puesta en línea.

La incineración reduce dramáticamente el volumen de rodio residual, para simplificar el envío. La incineración también convierte el rodio en óxido de rodio, que es estable, fácilmente recuperable, y convertido nuevamente en sal de rodio.

HIDROGENACIÓN

El aldehído es convertido en alcohol por hidrogenación en fase vapor sobre un catalizador de cobre/zinc.

En el diseño estándar esta etapa del proceso opera a 235 bar de presión. Una presión inferior y/o la hidrogenación en fase líquida se usan dependiendo de la reactividad de la materia prima y las particularidades de cada tecnología.

El catalizador cobre/zinc fue desarrollado para lograr la hidrogenación eficiente del aldehído en alcohol, con una conversión mínima de olefina sin reaccionar en parafina en la operación de dos pasos. El catalizador es altamente selectivo, minimiza la formación de subproductos, y su fórmula asegura que es resistente al azufre. La vida del catalizador depende de las impurezas contenidas en la alimentación y concentración de las mismas. Usando olefinas de diversos proveedores la vida del catalizador demostró ser de entre 12 y 18 meses, y algunos casos que tenían bajo contenido de azufre y cloro la vida del catalizador llegó a ser de dos años.

Los subproductos con alto punto de ebullición son principalmente éteres, junto con esterres y dioles.

Las olefinas con alto número de carbonos e isómeros sin reaccionar, junto con las parafinas presentes en la alimentación y las producidas en el proceso, son separadas en una corriente denominada como “finales ligeros secundarios”

DESTILACIÓN E HIDRORREFINACIÓN

El alcohol crudo es refinado en tres columnas de destilación que producen cuatro fracciones:

Una corriente de finales ligeros que contiene parafinas y olefina sin reaccionar. Esta corriente se puede recircular a la sección de hidroformilación.

Una corriente que contiene una pequeña cantidad de aldehído sin reaccionar. Esta corriente se recircula continuamente a la etapa de hidrogenación de la planta.

El alcohol refinado. Este se puede enviar directamente al almacenamiento o al hidrorrefinado.

Una corriente de finales pesados que contiene los subproductos de éteres y esterres. Esta corriente puede ser usada como combustible, o vendida como solvente.

En la etapa final del proceso el alcohol es hidrorrefinado sobre un catalizador de níquel en presencia de hidrógeno. El proceso opera en fase líquida alrededor de los 100 °C y entre 10–30 bar de presión. Esto para remover niveles de trazas de insaturación y algunos remanentes de carbonilo.

En el caso de algunos alcoholes, la propagación de los puntos de ebullición de los isómeros puede ser tan grande que algunos isómeros de los aldehídos no pueden ser separados fácilmente por destilación. Esto “atrapa” a las especies de aldehído y se remueven fácilmente por hidrorrefinado.

OPERACIÓN DE UNO Y DOS PASOS

La reactividad de los isómeros olefinicos varía en la reacción de hidroformilación. Su reactividad se puede dividir en tres grupos: reactivo, moderadamente reactivo, y no reactivo. Estos tres grupos se encuentran en diferentes proporciones, dependiendo de qué olefina se trate.

La olefina usada como materia prima es usualmente el componente de costo más importante del alcohol final, y la eficiencia de la conversión de olefina en alcohol es el parámetro más importante de costo variable.

Las materias primas que contienen olefinas reactivas se pueden procesar en un solo paso convirtiendo el 95 por ciento de la alimentación en aldehído. Los finales ligeros de la operación en un solo paso pueden ser usados para mezclarse con la gasolina o combustible.

La operación en dos pasos se utiliza para las olefinas que contienen los tres grupos de reactividad.

En el primer paso, la olefina reactiva y parte de la moderadamente reactiva se convierten en aldehído. Esto representa típicamente un 80 por ciento de conversión. La olefina sin reaccionar es recuperada y almacenada como alimentación del segundo paso.

En el segundo paso de hidroformilación se opera bajo condiciones ligeramente más forzadas de temperatura y concentración de catalizador. Generalmente el 75 por ciento de la olefina remanente se convierte en aldehído en este paso. Los finales ligeros de esta etapa son en su totalidad no reactivos por lo que se usan para mezclas en las gasolinas o combustible.

FENOLES Y ACETONA

La acetona es la más simple y la más importante de las cetonas. La acetona es un excelente solvente de gomas, ceras, grasas, aceites, colorantes y celulósicos. Es usado como un transportador de acetileno, en la fabricación de una amplia variedad de revestimientos y plásticos, y como material crudo para la síntesis química de productos como ceteno, metil metacrilato, bisfenol A, diacetona alcohol, metil isobutil cetona, hexilenglicol, e isoforona. La mayor parte de la acetona es obtenida como un coproducto del proceso de fenol a partir de cumeno, y el resto se obtiene a partir de la deshidrogenación del alcohol isopropílico. Numerosas fuentes naturales de acetona lo hacen un componente normal en el ambiente y es fácilmente biodegradado.

Hasta la Primera Guerra Mundial la acetona era fabricada por la destilación en seco del acetato de calcio a partir de cal, y ácido piroleñoso. La producción de acetona por la deshidrogenación de alcohol isopropílico comenzó cerca de 1920 y permaneció como la tecnología dominante durante la década de 1960. A mediados de ésta década la acetona en EUA se produjo a partir de propileno. Un proceso de oxidación directa para convertir propileno en acetona fue desarrollado por Wacker Chemie, a mediados de la década de 1970 el 60% de la capacidad instalada en EUA fue basada en cumeno, que representó el 65% de la producción de acetona. Convirtiéndose esta última en la tecnología dominante hasta nuestros días.

La ruta de oxidación de cumeno es el proceso comercial líder para la producción de fenol sintético, representando más del 95% del fenol que se produce alrededor del mundo. El resto del fenol se produce por medio de la oxidación de tolueno vía ácido benzoico. Otros procesos incluyen benceno vía ciclohexano, sulfonación de benceno, cloración de benceno, y oxocloración de benceno también han sido usadas en la fabricación de fenol.

PROCESO CUMENO – FENOL DE POLIMERI EUROPA

El proceso de cumeno-fenol fue desarrollado en los años de 1940, cuando UOP introdujo por primera vez la tecnología del cumeno para incrementar el octanaje de la gasolina y más tarde BP y Hércules desarrollaron una ruta comercial de fenol y acetona vía peroxidación del cumeno. Desde entonces el cumeno es la principal materia prima en la producción de fenol, así el proceso de hidroperoxidación de cumeno actualmente cuenta con alrededor del 95 por ciento de la producción de fenol a nivel mundial. Por lo tanto es razonable considerar los procesos del cumeno y del fenol juntos, así como evaluar cada tecnología por separado para modernizar las plantas existentes.

El fenol es un químico que se puede producir por varios procesos diferentes. Hoy en día el más difundido es por mucho la hidroperoxidación del cumeno, pero muchas otras rutas de síntesis fueron usadas en el pasado y otras nuevas están siendo investigadas. La reacción de cumeno y oxígeno produce un mol de fenol y un mol de acetona, desafortunadamente el mercado rara vez requiere fenol y acetona en la misma proporción en que son producidos.

Las ventajas de este proceso son altos rendimientos, alta pureza de los productos, bajo costo de inversión, bajos requerimientos energéticos, eficiente control ambiental y seguridad de la operación.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El cumeno fresco y el cumeno recirculado proveniente de las secciones de concentración de hidroperóxido de cumeno (CPH), e hidrogenación de α -metil estireno, se alimentan junto con aire, a la sección de oxidación de cumeno, donde el CHP es producido; el CPH alcanza una concentración del 30% en peso que sale en una mezcla de cumeno. Pequeñas cantidades del compuesto básico son alimentadas a los oxidadores para neutralizar los subproductos ácidos,

Los gases de salida de los reactores de oxidación pasan a través de una sección de tratamiento, donde se recuperan los hidrocarburos, antes de enviar ésta corriente a la atmósfera. La mezcla de CPH producida en la sección de oxidación,

se envía a la sección de lavado para eliminar trazas, y se concentra hasta un 80% en peso en la sección de concentración de CPH, mientras el producto de cabeza que es principalmente cumeno se recircula a la sección de oxidación.

La mezcla concentrada de CPH se divide en la sección de separación de CPH, con un ácido mineral como catalizador, convirtiéndolo en acetona, fenol, y otros subproductos. Los productos ácidos se envían a la sección de neutralización, ahí también se eliminan los contenidos de sal, y después abastece la alimentación de la sección de destilación.

La sección de destilación está compuesta, después de una primera separación del fenol y acetona crudos, de dos subsecciones: la sección de purificación de fenol, y la sección de purificación de acetona, la pureza obtenida de cada producto es de 99.96% en peso, y 99.8% en peso respectivamente, la destilación es extractiva, y se produce un corte rico en hidrocarburos. Este corte en hidrocarburos proveniente principalmente de la destilación, alimenta una sección de recuperación de hidrocarburos, donde se obtiene, cumeno, α -metil estireno, y una corriente de purga de compuestos pesados. Los pesados se pueden enviar a incineración.

La corriente de cumeno y el α -metil estireno, es la alimentación de la sección de hidrogenación de α -metil estireno, donde el α -metil estireno es convertido en cumeno y recirculado como material crudo a la sección de oxidación. Si se requiere una parte del α -metil estireno puede ser recuperado para su venta. También si es requerido, la producción de fenol puede alimentar total o parcialmente una sección de hiperpurificación, que es capaz de lograr una pureza superior a 99.99% en peso.

Las plantas con una alta capacidad (superior a 200 mil ton/año), pueden implementar una sección de "cracking" catalítico antes de la sección de recuperación de hidrocarburos para minimizar la cantidad de pesados producidos.

CAPÍTULO VI.

1,3-BUTADIENO

El butadieno es usado primariamente en polímeros, incluyendo estireno butadieno (SBR), BR, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), SBL, y acrilonitrilo butadieno (NBR). En el año de 1989 estos usos representaron el 79% del consumo de 1,3 – butadieno en Estados Unidos de América. Otros usos significativos del 1,3 – butadieno es la producción de adiponitrilo precursor en la producción de nylon 66.

Como introducción se describirán de manera breve algunos de los métodos utilizados para producir este producto petroquímico.

Cracking con vapor.- En este método se lleva a cabo una reacción de pirólisis altamente endotérmica. Durante la reacción el hidrocarburo usado como materia prima es calentado a 800 °C aproximadamente y 34 KPa en menos de un segundo los enlaces C–C y C–H se rompen. Como resultado se forma una mezcla de olefinas, aromaticos, alquitranes y gases. Estos productos son enfriados y separados dentro del rango específico de las temperaturas de ebullición, se cortan en fracciones de C₁, C₂, C₃, C₄, etc. La fracción de C₄ contiene butadieno, isobutileno, 1–buteno, 2–buteno, y otras partes de hidrocarburos. Los rendimientos totales de butadieno dependen de las condiciones del proceso y las composiciones de las materias primas. Generalmente las materias primas más pesadas producen grandes cantidades de butadieno como un subproducto. Es por eso que se prefieren como materias primas la nafta ligera o el gasóleo ligero virgen.

Deshidrogenación de n-butano.- Este método usa el proceso de Houdry, y es llevado a cabo a presión parcial de vacío 35–75 KPa, alrededor de 535–650 °C con un catalizador de lecho fluidizado. El catalizador contiene oxido de aluminio y oxido de cromo como principales componentes. La reacción es endotérmica y el ciclo de vida del catalizador es de 10 minutos en promedio debido a la formación de coque. Por lo que se necesitan varios reactores paralelos que permiten la

operación continua de la planta. La conversión es del 30–40% y el rendimiento final es de 60–65% en peso.

Oxideshidrogenación de n-butenos.- Los butenos normales se pueden deshidrogenar oxidativamente a butadieno en presencia de una alta concentración de vapor y alta selectividad. La conversión no está muy limitada por la termodinámica porque se oxida en hidrogeno a agua. La temperatura de reacción está por debajo de los 600 °C y la presión de 34–103 KPa.

Separación y purificación.- El método está dominado comercialmente por el proceso de destilación extractiva. Los solventes más usados son el acrilonitrilo y el dimetilformaldehído. La dimetilacetamida, furfural, y N-metil-2-pirrolidona también realizan la separación. Estos compuestos son polares apróticos que tienen una alta afinidad complejante hacia el butadieno más polarizable que otras olefinas en las corrientes. Entre los muchos factores que deben ser considerados en la elección del solvente son costo, solvencia, estabilidad térmica, viscosidad, toxicidad, corrosividad, calor de vaporización y ensuciamiento. El hecho de que no sea un solo solvente el que domina el proceso sugiere que no hay diferencias significativas en la operación y los costos. En todo el mundo se hacen esfuerzos continuos para buscar un solvente que reduzca el ensuciamiento y mejore las operaciones.

UOP KLP 1,3-BUTADIENO A PARTIR DE ACETILENO

La presencia de dienos y/o acetilenos en las corrientes de olefinas ligeras es a menudo indeseable, y estos contaminantes reactivos se deben remover sin afectar las concentraciones de los componentes deseados en la corriente. Los dienos y/o acetilenos pueden ser removidos por hidrogenación selectiva para producir solamente el producto deseado.

El líquido de alimentación libre de venenos para el catalizador, se carga al reactor, donde los acetilenos se remueven sobre un lecho fijo de catalizador. Se puede usar un sistema de dos o tres reactores, en el primer caso un reactor opera

mientras el otro está fuera de la línea de proceso para regenerar el catalizador, en el segundo caso dos reactores en serie están en operación con el tercero siendo regenerado. Los reactores operan a presiones moderadas y bajas presiones para asegurar la solubilidad del H₂ y evitar las reacciones térmicas de polimerización. El efluente del reactor es fraccionado para remover pequeñas cantidades de Green Oil presentes, y el producto típicamente es enviado a una unidad de extracción de butadieno. Las reacciones tienen lugar en fase líquida. La temperatura, presión y adición de H₂ son todas controladas para promover la conversión completa de acetileno mientras se minimizan las reacciones secundarias. El catalizador empleado es una fórmula de cobre níquel sobre un soporte esférico de alumina.

CAPÍTULO VII.

METANOL

Tabla 5. Derivados del metanol.

Metanol	Metilaminas
	Formaldehído
	Pentaeritritol
	Clorometanos
	Silicones
	Paration metílico
	Mercaptanos
	Metil terbutil éter

Fuente: Elaboración propia.

Originalmente llamado alcohol de madera, se obtenía a partir de la destilación destructiva de la madera, hoy en día se denomina al metanol comercial como metanol sintético ya que se produce a partir de gas de síntesis, una mezcla de hidrógeno y óxidos de carbón, generados por una gran variedad de fuentes. El metanol ha sido usado tradicionalmente como solvente y como materia prima de algunos químicos orgánicos (formaldehído principalmente), con un potencial de crecimiento modesto. Sin embargo; después de 1990, la demanda de metanol para la producción de metil-ter-butil éter (MTBE) aceleró cuando éste se convirtió en un componente oxigenante significativo en los motores de combustión interna. Como resultado se ha convertido en un producto producido y comercializado globalmente con el crecimiento futuro esperado en los sectores alternos de los combustibles oxigenados, impulsado por consideraciones estratégicas y ambientales. El metanol también es usado como un disolvente de tintas, colorantes, resinas y adhesivos. Se utiliza en la fabricación de película fotográfica, plásticos, jabones textiles, tintes de madera, tejidos con capa de resina sintética, cristal inastillable y productos impermeabilizantes. Sirve como materia prima para la fabricación de muchos productos químicos y es un ingrediente de decapantes

de pinturas y barnices, productos desengrasantes, líquidos embalsamadores y mezclas anticongelantes.

TECNOLOGÍA DE LURGI MEGAMETHANOL®

La producción de metanol a escala industrial comenzó en el año de 1923 cuando BASF Ludwigshafen hizo la síntesis sobre un catalizador de cromo/zinc.

Desde que este tipo de catalizador no era altamente activo, fue necesario aplicar presiones de operación entre 300 y 400 bar y las temperaturas de operación entre los 350 y 400 °C. La capacidad de producción en el año 2005 fue de 181 mil toneladas métricas por año aproximadamente.

Con el fin de mejorar el proceso económico en 1960, Lurgi inició el desarrollo de un proceso que permitiera procesar el metanol a bajas temperaturas y presiones, La primera prueba se realizó en 1969, en ese mismo año Lurgi hizo una demostración semicomercial, el diseño y la tecnología del reactor de metanol se basó en un reactor refrigerado por agua, en la planta de prueba una extensa investigación y trabajo experimental condujo prácticamente a todos los tipos de gas de síntesis, producido por la reformación con vapor del gas natural o nafta, o por la oxidación parcial de los residuos pesados del petróleo. La influencia perjudicial de los componentes de la catálisis del metanol también fue investigada a fondo en la unidad de prueba, los resultados de la operación de la planta convenció a los clientes de Lurgi, por lo que en ese mismo año se firmaron los tres primeros contratos, las plantas diseñadas tuvieron una capacidad total de más de 300 mil toneladas métricas por año. Dado que estas plantas fueron basadas en diferentes materias primas (residuos pesados de una refinería, gas natural, nafta) Lurgi fue capaz de probar que la nueva tecnología podía hacer frente a todas esas materias primas. Gracias a la experiencia ganada en la planta de prueba las tres plantas se encontraban funcionando sin problemas hacia 1973. Mientras tanto la catálisis del metanol ha ido mejorando significativamente en términos de selectividad, tasas de conversión, y durabilidad a través de intensos esfuerzos de investigación conjunta de Lurgi y Süd-Chemie AG. Hoy en día Lurgi tiene

catalizadores más estables y altamente activos disponibles para varias condiciones de proceso, eliminando en gran medida la formación de subproductos.

La economía del proceso también ha sido mejorada continuamente con respecto a equipo, condiciones de las materias primas, y capacidad. Lurgi tiene hasta ahora 41 plantas con una capacidad total de 20.1 millones de toneladas métricas anuales, esta cifra representa alrededor de la tercera parte de la capacidad instalada en el mundo.

Esta tecnología ha sido desarrollada en plantas de metanol a escala mundial con capacidades superiores a 1 millón de toneladas métricas anuales. Para lograr esta capacidad en un solo tren de proceso, es necesario un especial diseño de proceso, incorporando avanzada tecnología pero probada y segura, optimización de costos, eficiencia energética, bajo impacto ambiental, y un bajo costo de inversión. Las principales características del proceso para lograr estos objetivos son:

Reformación de gas natural con soplado de oxígeno, en combinación con cualquiera de los siguientes procedimientos; reformación de metano con vapor, o reformación autotérmica pura.

Síntesis de metanol en dos etapas en agua y gas, con reactores refrigerados operando a lo largo de la ruta de reacción óptima.

Ajustar la composición del gas de síntesis por recirculación de hidrógeno

La configuración del proceso de reformación depende principalmente de la composición de la materia prima, que puede variar desde el ligero gas natural hasta gases asociados al petróleo. El objetivo es generar un gas de síntesis óptimo, caracterizado por el número estequiométrico dado abajo:

$$SN = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2.0 - 2.1$$

La sección de producción de gas de síntesis de una planta de metanol convencional representa más del 50 por ciento del costo de inversión de toda la

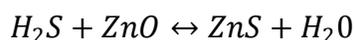
planta. Optimizando esta sección se obtienen significativos rendimientos costo beneficio. La reformación convencional metano – vapor es económicamente aplicable para las plantas de tamaño pequeño y mediano, siendo la capacidad máxima de un solo tren de proceso de alrededor de 3000 toneladas métricas por día. La reformación de gas natural con oxígeno, se lleva a cabo en combinación con cualquiera de estos dos métodos que son: Reformación con vapor o reformación autotérmica pura, hoy día se considera la tecnología más adecuada para las grandes plantas de gas de síntesis. La razón para hacer esta evaluación es que el gas de síntesis generado a partir de la tecnología de soplado de oxígeno se vuelve realizable en composición estequiométrica, y bajo muy alta presión. Por lo tanto muy altas cantidades pueden ser producidas en un solo tren de proceso, usando equipo razonablemente pequeño.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El proceso basado en la reformación de hidrocarburos gaseosos, especialmente gas natural, consta esencialmente de los siguientes pasos:

DESULFURACIÓN

La actividad del catalizador se ve seriamente afectada incluso por trazas de venenos en el gas utilizado como materia prima. Entre otros, los componentes de azufre en particular disminuyen considerablemente la actividad del catalizador. Para proteger al catalizador en la reformación y en la síntesis del envenenamiento por azufre, la materia prima debe ser desulfurada. El reactor de desulfuración opera aproximadamente entre los 350 – 380 °C. La materia prima es llevada a unas camas de óxido de zinc, donde el ácido sulfhídrico es adsorbido de acuerdo con la siguiente reacción:



Si la materia prima contiene componentes orgánicos con azufre tales como los mercaptanos o tioles, es requerido hidrogenar antes de desulfurar. Esto es realizado en un reactor aparte, donde la materia prima después de añadirle una

pequeña cantidad del gas de purga de la síntesis del metanol rico en hidrógeno, es hidrogenada sobre un catalizador cobalto/molibdeno. Un contenido residual de azufre de menos de 0.1 ppm es asequible y puede ser tolerado por los demás procesos.

PRE-REFORMING (OPCIONAL)

Si la materia prima contiene fracciones de hidrocarburos pesados, el catalizador reformador de vapor puede verse afectado por los depósitos de carbón debidos a las reacciones de cracking cuando se opera a bajas proporciones de vapor-carbono. Esto debe ser evitado con la pre-reformación de la materia prima. La conversión de los hidrocarburos pesados en un reactor adiabático produce un gas rico en metano e hidrógeno que es perfectamente adecuado para más vapor de reformado. El tipo de cama fija del pre reformador es situada entre el proceso de alimentación del sobrecalentador y el reformador de vapor. La materia prima desulfurada, con vapor de proceso añadido, es llevada a través del lecho del catalizador, donde casi todos los hidrocarburos pesados y un pequeño porcentaje de metano son reformados con vapor de acuerdo a las siguientes reacciones:

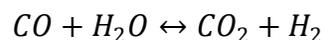
Reformación de hidrocarburos pesados con vapor



Metanación



Reacción de equilibrio agua – gas



El gas prereformado es producido alrededor de 380 – 480 °C, el balance de calor total es levemente endotérmico o exotérmico dependiendo del contenido de hidrocarburos pesados en la materia prima. El gas prereformado contiene solamente unas pocas partes por millón de hidrocarburos pesados que metano y permite reducir la proporción de vapor – carbono para la reformación de vapor a

1:8. Una baja proporción de vapor – carbono y sobrecalentamiento del gas prereformado entra hacia arriba al reformador de vapor reduce significativamente el tamaño del reformador de vapor. Adicionalmente, la cantidad de calor residual es reducida por ahorro de vapor reformador cuando se usa la reformación combinada.

SATURACIÓN

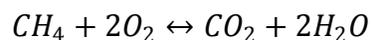
Después de la desulfuración, la alimentación de gas natural es enfriada y entra por la parte superior del saturador, la mayor parte del abastecimiento de agua se requiere en las reacciones de reformación. Después con el condensado de proceso y agua de proceso de la destilación es alimentada la sección superior del saturador. La circulación de agua es retirada de la parte del fondo del saturador por una bomba de recirculación y es calentada por una circulación de agua caliente en el tren de enfriamiento del gas reformado, antes de ser realimentado al saturador.

AUTOTÉRMICO PURO O REFORMACIÓN COMBINADA

Reformación autotérmica:

Principales reacciones involucradas:

Combustión completa del metano



Oxidación parcial del metano



Este tipo de reformación puede ser aplicada siempre que la materia prima sea gas natural ligero, o gases con alto contenido de metano residual. La materia prima ya desulfurada y pasada por la prereformación (si es el caso), es reformada con vapor a 40 bar de presión aproximadamente, usando oxígeno como agente reformador. El proceso ofrece gran flexibilidad de operación en un amplio rango

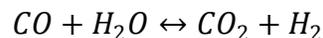
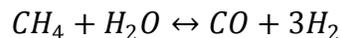
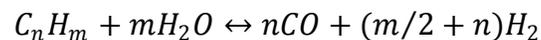
para satisfacer los requerimientos específicos. Las temperaturas de salida de la reformación oscilan típicamente entre los 950 – 1050 °C. El gas de síntesis se comprime a la presión que requiera la fase de síntesis. El proceso autotérmico produce el calor necesario para la gasificación, a través de la combustión parcial del gas alimentado al reactor para su conversión. El oxígeno es añadido usualmente con este propósito.

La combustión (oxidación parcial) es altamente exotérmica, la reacción de reformación es endotérmica. Con el fin de alcanzar la calidad deseada en el producto, la temperatura de salida del reactor es seleccionada y controlada por medición de la cantidad requerida de oxígeno para mantener el balance de calor entre las reacciones exotérmicas y endotérmicas.

Reformación combinada

Como su nombre lo indica se combina la reformación autotérmica con soplado de oxígeno, y la reformación convencional de metano con vapor, tiene una ventaja en que los rendimientos del gas de síntesis son de composición óptima a una alta presión.

Reacciones de equilibrio:



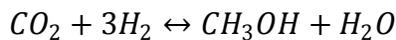
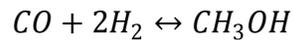
Las reacciones son altamente endotérmicas, por lo que se les debe proveer de calor externamente. El gas de síntesis se caracteriza por una presión relativamente baja, y un alto contenido de hidrógeno. Añadiendo dióxido de carbono la composición del gas de síntesis puede ser ajustada de manera que sea más favorable a la producción de metanol.

Las principales ventajas de la reformación combinada son; una óptima composición estequiométrica del gas de síntesis que puede ser lograda eligiendo

la relación de derivación apropiada. Desde que menos de la mitad del gas de alimentación es reformado con vapor, también el consumo de este último redujo a menos de la mitad en todo el proceso, lo que se traduce en una reducción del consumo de energía y bajo costo de inversión.

SÍNTESIS DE METANOL

Reacciones de síntesis:



Estas reacciones son altamente exotérmicas, y el calor de reacción debe ser removido enseguida de la fuente. La eficiencia de la conversión en la unidad de síntesis del metanol es esencial para producir metanol a bajo costo. Además, un uso óptimo del calor de reacción ofrece ventajas de costo y ahorro de energía en toda la planta. Dos tipos de reactores con catalizadores de lecho fijo son usados en la industria: reactores de levantamiento de vapor, y reactores enfriados por gas (GCR). Lurgi ha ido equipando a las plantas de metanol con un reactor tubular en que el calor de reacción es transferido al agua en ebullición, este reactor es básicamente un intercambiador de calor vertical de coraza y tubo, el catalizador es acomodado en tubos y los restos sobre una cama de material inerte. La mezcla de agua – vapor generada por el calor de reacción es trazada desde abajo de la placa de tubos superior. El control de la presión del vapor permite un control exacto de la temperatura de reacción. El reactor casi isotérmico logra muy altos rendimientos con poca recirculación y minimiza la formación de subproductos.

Una significativa mejora se ha logrado por la combinación del WCR y el GCR. La excelente transferencia de calor del WCR le permite operar con altas concentraciones de los componentes de reacción en el gas de entrada. Este gas altamente concentrado da como resultado una drástica reducción de la recirculación. Bajo estas condiciones se obtiene un alto rendimiento de metanol en el reactor WCR. El metanol junto con el gas contenido que sale del WCR alimenta

al GCR, aquí la reacción se realiza continuamente a temperaturas reducidas a lo largo de la ruta óptima de reacción. El perfil de temperatura óptima se logra con un precalentamiento a contracorriente del gas de entrada del WCR.

La generación más reciente de catalizadores de metanol hace que sea posible, seleccionar una temperatura de salida del GCR alrededor de 220 °C.

DESTILACIÓN DEL METANOL

El metanol producido en la unidad de síntesis contiene, agua, gases disueltos, y una cantidad indeseada pero inevitable de subproductos, que pueden tener puntos de ebullición más altos o más bajos que el metanol. El propósito de la unidad de destilación es remover aquellas impurezas del producto para lograr la especificación de pureza deseada, esto se realiza en tres columnas en los pasos siguientes:

- Desgasificación
- Remoción de subproductos de bajo punto de ebullición
- Remoción de subproductos de alto punto de ebullición

Los gases disueltos son expulsados del metanol crudo por flash a baja presión dentro del expansor de gas vessel. Para remover los componentes ligeros y el remanente de los gases disueltos es llevado a la columna de finales ligeros. Finalmente son separados los componentes pesados para obtener el destilado de metanol puro, esta sección consta de una o dos columnas. Los remanentes no afectan la pureza del metanol, mientras la capacidad de un tren, consumo de vapor, y costo de inversión dependen del concepto de destilación.

La primera columna opera a alta presión y la segunda columna opera a presión atmosférica. Los vapores de cabeza de la columna presurizada calientan el reboiler de la columna atmosférica. Con esto cerca del 40 por ciento del vapor de calentamiento y cerca del 40 por ciento de la capacidad de enfriamiento se ahorran. La división de la columna de refinación en dos columnas permite capacidades muy altas de un solo tren.

CAPÍTULO VIII.

PRODUCTOS AROMÁTICOS

ANILINA

Es la más simple de las aminas aromáticas. Se produjo por primera vez en 1826 por destilación en seco de índigo. En 1840 el mismo líquido aceitoso fue obtenido por calentamiento de índigo con potasa, y le fue dado el nombre de anilina. La estructura de la anilina se estableció en 1843 con la demostración de que se podía obtener por medio de la reducción de nitrobenzeno.

Las aminas aromáticas se pueden fabricar por medio de la reducción del nitro compuesto correspondiente, la amonólisis de un haluro aromático o fenol, y la aminación directa del anillo aromático. Actualmente la reducción catalítica de nitrobenzeno es el proceso dominante para la fabricación de anilina. Una pequeña cantidad de anilina también se produce por medio de la amonólisis del fenol.

PROCESO PARA LA ANILINA DE DUPONT/KBR

La producción de anilina por la hidrogenación catalítica de mononitrobenzeno (MNB) es la ruta de síntesis más utilizada actualmente, cerca del 90 por ciento de la anilina que se produce a escala comercial se hace con este método. La empresa Kellogg Brown & Root, Inc. (KBR) tiene la licencia en exclusiva de DuPont.

La anilina fue producida comercialmente por primera vez en el año de 1850 por la industria de los colorantes por la reducción de MNB con vapor en la presencia de HCl acuoso (El proceso Béchamp). En 1930, la anilina fue producida por primera vez por la hidrogenación catalítica de MNB. Esta ruta de síntesis ha probado ser la más económica para su producción a gran escala, desplazando a otras rutas de producción. Una pequeña parte de la anilina se produce por la ruta de amonólisis de fenol. Esta ruta de producción es económica para el caso específico en que la planta de fenol como materia prima está integrada.

Desde que el 95 por ciento del MNB es utilizado para la producción de anilina casi toda su producción está integrada con la fabricación de MNB este es producido comercialmente por lotes, a base de la nitración del benceno con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico. Por 1950 más de las plantas a gran escala de anilina fueron integradas en continuo con las plantas de MNB. La tecnología de nitración isotérmica fue el principal proceso comercial hasta 1980, cuando la nitración adiabática y la nitración por deshidratación fueron comercializadas, resultando en la reducción del consumo energético asociado con la reconcentración del ácido sulfúrico gastado. Actualmente todas las plantas modernas a gran escala de MNB han adoptado cualquiera de estas tecnologías.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El proceso químico que se sigue es la formación de MNB por medio de la nitración del benceno con ácido nítrico catalizado con ácido sulfúrico esta reacción es altamente exotérmica. El rendimiento de este proceso es alto: 98 por ciento basado en ácido nítrico y 99 por ciento basado en benceno. Impurezas menores como el dinitrobenceno, dinitrofenoles, y trinitrofenol son formadas.

El MNB es hidrogenado catalíticamente en fase líquida con un metal noble para producir anilina. Esta reacción también es exotérmica.

PRODUCCIÓN DE MONONITROBENCENO (MNB)

El benceno es nitrado con una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico, una alta selectividad y conversión producen el MNB. El producto de la nitración se separa de fase, y el ácido gastado es reconcentrado quitando el agua de reacción. Ambos procesos la nitración por deshidratación y la nitración adiabática, usan el calor de la nitración para reconcentrar el ácido sulfúrico.

El agua producida por la nitración del benceno, así como la que entra al sistema de nitración con el ácido nítrico, es enviada al tratamiento de residuos. El MNB crudo es lavado para remover los residuos de ácido y las impurezas nitrofenólicas formadas durante la reacción. El producto es destilado y el benceno sin reaccionar es recuperado y recirculado.

PRODUCCIÓN DE ANILINA

El MNB es alimentado junto con hidrógeno a un reactor de hidrogenación en fase líquida que contiene un catalizador de metal noble sobre carbón. El catalizador tiene una alta selectividad, y la conversión de MNB es prácticamente del 100 por ciento, el efluente del reactor está libre de MNB, una pequeña cantidad de exceso de hidrógeno en el efluente del reactor es venteadada, y el producto se envía a una columna de deshidratación donde se retira el agua de reacción, seguida por una columna de purificación donde finalmente se obtiene la anilina de alta calidad.

ETILBENCENO

El proceso que se emplea para la producción de este petroquímico es la alquilación del benceno, la innovación más relevante es haber reemplazado los catalizadores de Friedel-Crafts por catalizadores de zeolita ZSM-5. Otra innovación importante fue el construir las plantas de estireno y etilbenceno juntas. Otro proceso para la obtención de etilbenceno es mediante la recuperación de una mezcla de aromáticos de C_8 por superfraccionamiento, pero éste sólo representa una parte muy pequeña de la producción.

PROCESO DEL ETILBENCENO DE POLIMERI EUROPA

El etilbenceno (EB) es usado casi exclusivamente como un petroquímico intermedio para la producción del monómero de estireno, Este es producido en fase líquida o fase vapor por medio de la alquilación del benceno con etileno. La producción comercial dio inicio en los años 30 y se han llegado a producir 23 millones de toneladas métricas por año.

Hasta 1980, casi todo el EB ha sido fabricado con un catalizador de aluminio clorado usando el mecanismo de reacción de Friedel-Crafts. Unas pocas unidades producidas de EB emplearon un catalizador diferente de Friedel-Crafts Trifluoruro de boro. Pequeñas cantidades de EB son recuperadas como subproducto de las corrientes mezcladas de xilenos usando un proceso de destilación de muy alto consumo energético. En 1980 empezó la producción de la primera instalación comercial con un catalizador de zeolita. La fácil operación de los procesos basados en la zeolita y la ausencia de los problemas ambientales y de mantenimiento asociados a los catalizadores de Friedel-Crafts ha permitido desplazar completamente a los viejos catalizadores por todas las comodidades de la producción moderna.

El primer proceso realizado con zeolitas fue hecho en un reactor de fase vapor a una temperatura arriba de los 400 °C. A estas temperaturas las reacciones como la isomerización/cracking, isomerización, y transferencia de hidrógeno producen subproductos que contaminan al etilbenceno. Se hicieron esfuerzos para reducir la

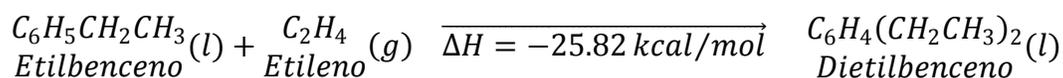
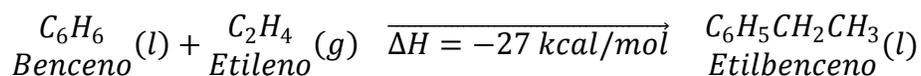
formación de subproductos cambiando las condiciones de reacción, pero no fue sino hasta la llegada de los procesos de fase líquida y de fase mixta que operan a temperaturas más bajas de 270 °C que los catalizadores de zeolita fueron verdaderamente capaces de producir etilbenceno de alta pureza.

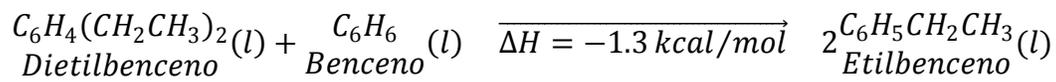
Como ya se mencionó el etilbenceno (EB) está destinado principalmente a la producción de monómero de estireno, por esta razón las plantas de etilbenceno y estireno generalmente se ubican en el mismo lugar de producción, donde también pueden tomar ventaja de la producción (en la planta de EB) y consumo (en la planta de estireno) de vapor.

La tecnología de producción de EB ha evolucionado considerablemente en los últimos 25 años. Antes de 1980 el EB era fabricado casi exclusivamente por la vía de Friedel-Crafts mediante la alquilación en fase líquida con un catalizador de aluminio clorado. A pesar de la baja calidad del EB producido y la necesidad de disponer del catalizador gastado en una corriente de residuos, muchas de las plantas basadas en el catalizador de aluminio clorado construidas en la década de los setentas todavía se encuentran en operación satisfactoriamente. A inicios de la década de 1980 hasta mediados de la década de 1990 un nuevo proceso de alquilación en fase gas sobre un catalizador de zeolita fue aplicado para la mayoría de las nuevas instalaciones superando los principales inconvenientes de la antigua tecnología. Finalmente a principios de 1990 se comenzó con el desarrollo de un proceso de alquilación en fase líquida catalizado con zeolita, que son los únicos aplicados hoy en día a las nuevas instalaciones debido a una mejor calidad del producto y un consumo más bajo de catalizador.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

REACCIONES QUÍMICAS





La reacción de alquilación ocurre en presencia de un exceso de benceno, mismo que es recirculado, mientras que el etilbenceno alcanza un 100 por ciento de conversión. El parámetro principal que afecta la selectividad es la proporción molar de benceno-etileno, que típicamente oscila entre 2 y 6. Una proporción más baja ocasiona una alta producción de dietilbenceno y butilbenceno, por otro lado una proporción más alta obliga a recircular una gran cantidad de benceno.

La temperatura de reacción también tiene que ser óptima para permitir la conversión del etileno con una baja formación de alquilados con alto punto de ebullición y oligómeros de etileno.

Los polietilbencenos que se producen no son material perdido, ya que por medio de un proceso de transalquilación se pueden reconvertir, esto ocurre en una sección de la planta dedicada exclusivamente a este proceso.

Los principales parámetros para la reacción de transalquilación son los mismos que para la alquilación. La proporción molar entre los grupos etil-fenil oscilan entre 3 y 6, la conversión de dietilbenceno incrementa si la temperatura o el tiempo de residencia aumentan hasta alcanzar un valor cercano al equilibrio. En las mismas condiciones la selectividad de etilbenceno generalmente disminuye, incluso si depende fuertemente de todo el conjunto de condiciones operación.

Una planta de etilbenceno generalmente tiene cuatro secciones principales:

PRETRATAMIENTO

En esta sección el benceno fresco se alimenta a una columna de lavado para retirar el agua y el oxígeno molecular. Las impurezas incondensables de la alimentación de etileno y los compuestos ligeros no aromáticos que se producen en la reacción también se purgan en esta columna. El benceno lavado se envía a un lecho de protección para quitar posibles venenos para el catalizador.

ALQUILACIÓN

En la unidad de alquilación, la reacción de etileno con benceno ocurre en uno o más reactores de lecho fijo con un arreglo de múltiples lechos. Debido a la exotermicidad de la reacción se requieren algunos refrigerantes externos dentro del lecho, que permiten la recuperación total de calor ya sea para precalentar la alimentación y/o producir vapor. La presión es lo suficientemente alta para mantener a los reactivos en fase líquida. La recirculación de benceno viene de la unidad de destilación y se mezcla con el benceno fresco tratado, esto es precalentado y posteriormente alimenta el tren de alquilación.

El efluente de la alquilación contiene principalmente benceno, etilbenceno, dietilbenceno, polietilbenceno, butilbenceno, difeniletanos, y compuestos con alto punto de ebullición que alimentan la sección de destilación.

TRANSALQUILACIÓN

En esta unidad se trata el dietilbenceno después de que ha sido separado en la unidad de destilación, mismo que reacciona con un exceso de benceno para incrementar la producción de etilbenceno. Los reactivos se precalientan antes de ser enviados al reactor de lecho fijo, donde la reacción toma lugar en fase líquida. El efluente de este proceso es principalmente etilbenceno, benceno, dietilbenceno, difeniletanos, y compuestos con alto punto de ebullición, esta corriente también se envía a la unidad de destilación.

DESTILACIÓN

Esta sección consta de un tren de tres columnas, la primera columna se alimenta con los efluentes de la alquilación y transalquilación, el benceno sale por la parte superior y se recircula a las unidades de reacción, por la parte superior de la segunda columna sale el etilbenceno puro que es enviado al almacenamiento, y la tercera columna opera en condiciones de vacío, aquí se lleva a cabo la separación de los subproductos pesados, los polietilbencenos transalquilables (principalmente dietilbenceno) salen por la parte superior de la columna y se recirculan a la sección de transalquilación.

ESTIRENO

Es el más simple y por mucho el miembro más importante de una serie de monómeros aromáticos. También conocido comercialmente como monómero de estireno (SM), se produce en grandes cantidades para polimerizarse. El 60 por ciento del estireno es utilizado en la producción de poliestireno, el 40 por ciento restante se usa en una amplia gama de copolímeros sólidos y líquidos. Es un monómero versátil, usado extensamente para la fabricación de plásticos, incluyendo poliestireno cristalino, hule-modificado poliestireno de impacto, poliestireno expandible, acrilonitrilo–butadieno–estireno (ABS), resinas de estireno–acrilonitrilo (SAN), látex de estireno–butadieno, hule de estireno – butadieno (SBR), y resinas de poliéster insaturadas.

El estireno fue el primero en ser aislado en el siglo XIX por destilación de storax un bálsamo natural. Aunque se sabía que polimerizaba, no tenía aplicaciones comerciales, se realizaron intentos por muchos años porque los polímeros eran frágiles y se agrietaban fácilmente. El desarrollo del proceso de deshidrogenación por I.G. Farben en Alemania y Dow Chemical en EUA en la década de 1930 fue el primer paso hacia la tecnología moderna del estireno. Varias plantas fueron construidas en Alemania antes de la Segunda Guerra Mundial para producir estireno, principalmente para elaborar hule sintético. Este llegó a convertirse en un importante material estratégico en EUA cuando el suministro de hule natural fue cortado por los países aliados del sur de Asia, entonces se construyeron plantas de producción a gran escala. Después de la guerra la demanda del monómero de estireno continuó en aumento, pero el principal uso cambió del hule sintético a poliestireno (PS). Muchos factores son los que contribuyen a este aumento: es un líquido que puede manejarse de forma fácil y segura, se puede polimerizar, y copolimerizar bajo una amplia variedad de condiciones por métodos comunes de tecnologías de plástico en una gran número de polímeros de diferentes propiedades y aplicaciones, el PS es fácilmente extruido y moldeado, y es uno de los termoplásticos menos caros volumétricamente, los materiales crudos como el benceno y etileno se producen en cantidades muy grandes en refinerías, y se

pueden suministrar a las plantas de estireno a través de tuberías, las tecnologías de fabricación son eficientes y las plantas se pueden construir a gran escala para producir estireno a bajo costo.

Dos rutas de proceso son las que se usan comercialmente para la fabricación de estireno: deshidrogenación y la coproducción con el óxido de propileno. Ambas rutas usan etilbenceno como intermediario, el etilbenceno se produce a partir de benceno y etileno. La fabricación de estireno via etilbenceno consume más del 50% del benceno del mundo. La mayoría de las plantas de estireno y etilbenceno están basadas en las tecnologías de licencia que están disponibles en los derechos. El estireno es un producto químico que se comercia en gran volumen nacional e internacionalmente. Las especificaciones de producto están dictadas en gran medida por el mercado. La pureza mínima usualmente es del 99.8%, que se puede lograr fácilmente en una planta de diseño moderno bien operada, algunos productores optan por tener plantas diseñadas para producir estireno de alta pureza con un pequeño incremento en la inversión para ganar ventajas en el mercado y en anticipación a la demanda futura. El 99.95% de la producción podría convertirse en una rutina como resultado de los avances en la tecnología de fabricación.

La naturaleza del producto y el fácil acceso a las licencias de proceso permiten a nuevos productores, particularmente en los países en desarrollo, entrar en el mercado comercial global con poca experiencia en la tecnología de estireno. El etileno que no puede ser transportado fácilmente por medios distintos a las tuberías, es un factor clave a considerar en las nuevas comodidades de la tecnología. Oportunidad o suerte, es incluso más importante considerar que el suministro y demanda de estireno rara vez están en equilibrio, y el precio fluctúa ampliamente y rápidamente como resultado. La mayor parte del tiempo, los productores pueden sufrir pérdidas o disfrutar de considerables beneficios. Es bien sabido que las inversiones en plantas de estireno pueden ser recuperadas en menos de un año, pero la prosperidad anima a un exceso de inversión y años de escasez puede seguir.

Como mencionamos en el tema anterior, debido a que el estireno se produce a partir de etilbenceno las plantas petroquímicas que fabrican estos productos se construyen juntas.

PROCESO DEL ESTIRENO DE POLIMERI EUROPA

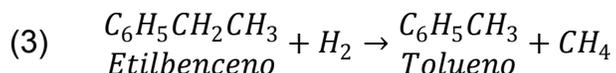
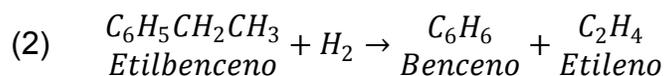
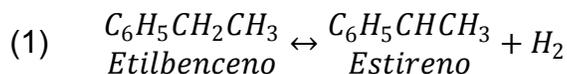
El proceso comercial de producción de estireno o vinil benceno fue desarrollado en Alemania y EUA en los años treinta. La capacidad de producción en 2003 cerró con 25 millones de toneladas métricas por año.

Al principio las plantas de deshidrogenación de etilbenceno usaban cualquiera de los dos reactores ya sea un reactor adiabático con una gran retroalimentación de vapor, o un reactor tubular con un perfil más isotérmico. Como las plantas se hicieron más grandes, el sistema de reactor adiabático demostró ser más económico y eventualmente evolucionó en un sistema de dos reactores con recalentamiento entre etapas. Está configuración continua siendo ampliamente usada. Las mejoras en los catalizadores de óxido de hierro y en los diseños de la planta permitieron la reducción de las cantidades de retroalimentación de vapor. Los procesos modernos de producción de estireno usan menos de la mitad del vapor con el que fueron diseñados al principio, y tienen alrededor de un tercio de las pérdidas en subproductos.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Cerca del 90 por ciento del estireno que se produce es por medio de la deshidrogenación del etilbenceno, en fase gaseosa.

REACCIONES QUÍMICAS



Los principales subproductos de la reacción son benceno y tolueno, y se cree que provienen de las reacciones (2) y (3). El dióxido de carbono es también un importante subproducto que se forma en la reformación del coque colocado sobre el catalizador con vapor. Debido a la alta temperatura de operación se forma una pequeña cantidad de compuestos pesados, sin embargo; cuantitativamente son importantes ya que causan consumo de material y como resultado afectan la selectividad de todo el proceso.

DESHIDROGENACIÓN

El etilbenceno fresco y recirculado es mezclado con vapor sobrecalentado antes de entrar al primer reactor, donde la mezcla de reacción fluye a través del lecho catalítico entre dos placas concéntricas, la difusión ocurre radialmente desde el centro hacia la coraza externa. El diseño radial provee una gran área de flujo y minimiza la caída de presión a través del catalizador.

Generalmente se usan reactores adiabáticos, y dado que la reacción de deshidrogenación es endotérmica, la temperatura de la mezcla de reacción y del lecho catalítico disminuyen de la entrada a la salida del reactor. A mayor conversión mayor es la disminución de temperatura. Una temperatura de entrada típica es de 600 °C, y la temperatura de salida es menor a 50 °C, la velocidad de reacción a la temperatura de salida es muy baja por lo que es necesario recalentar la mezcla antes de entrar a otra etapa, para llegar a la conversión más cercana al equilibrio termodinámico de la reacción. Se usan dos o tres reactores en serie con recalentamiento entre etapas, el calor lo provee el vapor sobrecalentado generado al final del ciclo.

El efluente de los reactores, después de recuperar el calor, se envía a la siguiente sección donde los orgánicos y el vapor son condensados y separados de los gases de salida. Esta sección es conocida generalmente como la zona fría, mientras que la zona de reacción es llamada la zona caliente.

DESTILACIÓN

Los gases de salida del efluente del reactor se remueven con un compresor y es la fase orgánica la que alimenta la unidad de destilación. El estireno crudo contiene etilbenceno, benceno, tolueno, y algunos compuestos pesados, en la primera columna se recuperan benceno y tolueno que son los productos de cabeza, esta corriente se alimenta a otra columna que generalmente opera a presión atmosférica para separar el tolueno y el benceno.

El estireno, etilbenceno y alquitrán pasan a la siguiente columna del tren de proceso, la separación aquí resulta más compleja ya que los puntos de ebullición normales del estireno y etilbenceno tienen una diferencia de 9°C. La columna esta empacada y opera a presión de vacío, para obtener la pureza requerida de estireno ($\geq 99.9\%$), el etilbenceno recuperado se recircula a la sección de deshidrogenación.

La corriente de fondo de esta columna (estireno), pasa a una última columna para obtener estireno puro, al que se le agrega p-ter-butil-catecol (TBC) para prevenir la polimerización del estireno durante el almacenamiento.

ÁCIDO TEREFTÁLICO

El ácido tereftálico purificado y el dimetil tereftalato son usados como materias primas en la producción de poliésteres saturados. El ácido tereftálico y el dimetiltereftalato no llegaron a ser químicos de gran volumen industrial hasta después de la Segunda Guerra Mundial. Imperial Chemical Industries (ICI) en el Reino Unido en 1949, y Du Pont en EUA en 1953, comercializaron fibras hechas a partir de polietilentereftalato (PET). El dimetiltereftalato y etilenglicol eran los comonómeros usados por ambas compañías.

La producción inicial de dimetiltereftalato empezó con la oxidación de p-xileno a ácido tereftálico usando ácido nítrico, ambas compañías reportaron el uso de tecnologías similares. Las diferentes versiones de los procesos de oxidación con ácido nítrico fueron abandonadas comercialmente, evolucionando al uso de aire en el paso de oxidación inicial para reducir el consumo de ácido nítrico. El ácido tereftálico fue esterificado con metanol para obtener dimetiltereftalato, que podía ser purificado por destilación en el grado necesario.

El p-xileno todavía se usa como materia prima para cualquiera de los productos. Sin embargo, el ácido tereftálico ha reemplazado al dimetiltereftalato como la fuente líder para producir PET. Alrededor del 75% de la producción de este polímero está basado en el uso del ácido purificado, y el porcentaje sigue en aumento en virtud de que no se han construido nuevas plantas de producción de dimetiltereftalato. El ácido tereftálico ofrece distintos costos y ventajas de calidad de producto para la fabricación de PET. Esto lo ha llevado a usarse en casi todas las nuevas plantas de PET. Adicionalmente el ácido tereftálico proporciona un alto rendimiento de poliéster por kilogramo de materia prima inicial. El exceso de etilenglicol es necesario en ambos procesos (el basado en dimetiltereftalato y el basado en ácido tereftálico), pero el porcentaje de exceso es más pequeño usando ácido tereftálico, por otro lado los catalizadores que se necesitan para la reacción de transesterificación en el proceso basado en dimetiltereftalato introducen metales al polímero que ocasionan reacciones secundarias indeseables.

E PTA: THE LURGI/EASTMAN/SK PROCESS

Este es un excelente material para producir resina de polietilentereftalato, que es usado como plástico de ingeniería y empaques, como botellas, películas y otros contenedores de comida, este material también es apropiado para producir fibras de poliéster en la industria textil. Está probado que los procesos son adecuados para la producción de toda clase de fibras y contenedores sin limitación alguna, incluyendo llenado en caliente, de la primer calidad a nivel internacional.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

SECCIÓN DE TANQUES DE PROCESO

Esta etapa del proceso consta de tres tanques, uno para el lavado de ácido, un tanque reflujo del oxidador, y un tanque de filtrado. El tanque de lavado sirve como una reserva para cubrir la deficiencia del suministro de ácido acético en los otros dos tanques, también provee la alta o baja presión en la purga del sistema de lavado de ácido y nivela las conexiones en el servicio.

El ácido débil proveniente del tanque de reflujo de oxidante es rociado por la parte superior del oxidador para prevenir la sobrecarga de sólidos en la columna donde se remueve el agua.

El tanque de filtrado colecta la solución preparada de catalizador y el bromuro de hidrógeno, así como la corriente proveniente del sistema de filtrado, entre otros. Filtrado con una solución de catalizador controlada y concentración de ácido se alimenta junto con p-xileno dentro del oxidador.

OXIDACIÓN Y REMOCIÓN DE AGUA

El oxidador sirve como un reactor primario para convertir el p-xileno en ácido tereftálico. La alimentación del oxidador se compone de una corriente de p-xileno, y una corriente proveniente del tanque de filtrado. La concentración de catalizador en el oxidador es controlada manteniendo la concentración en el tanque de filtrado. El aire comprimido proveniente del compresor principal se burbujea a

través de un anillo de aire en la base del equipo para proporcionar la agitación y la mezcla apropiada. El flujo de aire se ajusta para mantener una concentración de oxígeno definida en la parte incondensable del gas de salida oxidado. La apropiada operación del oxidador requiere una mezcla adecuada de catalizador, aire y p-xileno. La combinación de temperatura, presión, y niveles de catalizador produce la conversión casi completa del p-xileno en ácido tereftálico.

Debido al alto contenido de impurezas en el producto del oxidador este se muestra como ácido tereftálico crudo. Los fondos del oxidador se bombean a las centrifugas. Los oxidadores son conectados a la columna de eliminación de agua a través de grandes líneas de vapor. Una incapacidad para eliminar el agua podría resultar en la desactivación del catalizador en los oxidadores. Las reacciones de oxidación son exotérmicas y el calor desprendido evapora ácido acético, agua y compuestos con bajo punto de ebullición. Este vapor junto con nitrógeno, oxígeno sin reaccionar, y pequeñas cantidades de monóxido de carbono y dióxido de carbono, es alimentado en la base de la columna de eliminación de agua, esta columna no cuenta con un rehervidor porque el vapor posee la entalpía suficiente.

La corriente que sale de la parte inferior de la columna contiene ácido acético principalmente, es usado como la alimentación del evaporador de ácido acético, y como líquido de intercambio en la centrifuga, el exceso de flujo es enfriado y transportado al sistema de lavado de ácido. El producto de cabeza de la columna alimenta los condensadores, el condensado es enfriado nuevamente, una parte se regresa a la columna como reflujo y otra se envía al tratamiento de residuos. Los incondensables del producto de cabeza pasan al tratamiento de gas de salida.

TRATAMIENTO DEL GAS DE SALIDA

Esta sección se puede partir en dos secciones: Sistema de compresión de aire y recuperación de energía y el sistema depurador y de oxidación térmica regenerativa.

El principal propósito del sistema de oxidación térmica regenerativa es para destruir los compuestos orgánicos y las trazas de bromo antes de que el gas sea

arrojado a la atmósfera. Ya que el gas de salida estaba en contacto con abundante cantidad de agua en la columna donde esta es removida, el gas de salida está cerca o en su punto de rocío. Para asegurar que el gas de salida está libre de líquido antes de entrar al expansor de gas de salida, el vapor de cabeza de la columna de eliminación de agua es sobrecalentado.

El gas de salida es entonces enviado al expansor para recuperar la energía. El expansor se maneja junto con un motor eléctrico y la energía recuperada del compresor de aire de proceso principal de la planta. La corriente de salida del expansor es combinada con la recirculación del gas de salida proveniente del sistema del separador y alimenta la unidad de oxidación térmica regenerativa donde los compuestos volátiles como el ácido acético son oxidados a dióxido de carbono y agua, el bromuro de metilo se convierte en bromo, y bromuro de hidrógeno. La eficiencia de la oxidación es del 99 por ciento típicamente.

El gas de salida oxidado está listo para un tratamiento adicional en el sistema de depuración caústico para remover el bromo elemental y el bromuro de hidrógeno.

El aire de los post oxidadores es proporcionado por un compresor de aire accionado eléctricamente que se alimenta desde el compresor de aire de proceso principal.

SEPARACIÓN DE ÁCIDO TEREFTÁLICO CRUDO

Como se ha mencionado anteriormente los efluentes de los oxidadores tienen un alto contenido de impurezas que es necesario remover o hacer que reaccionen para formar ácido tereftálico.

La fase sólida del efluente del oxidador es separada de la solución de ácido acético contaminado usando decantadores centrífugos. El sólido obtenido de centrifugado se diluye con ácido fresco de la columna de eliminación de agua, y la mezcla se transporta a los post oxidadores donde es agitada, la parte líquida del centrifugado pasa por un tanque flash donde se separan las impurezas solubles e

insolubles que posteriormente se mandan a la unidad de tratamiento de filtrado y se recupera catalizador y ácido acético.

POST OXIDACIÓN Y CRISTALIZACIÓN

Los post oxidadores sirven para completar las reacciones de los productos parcialmente oxidados, resultando en una conversión más completa de p-xileno en ácido tereftálico. El principal obstáculo para lograr una alta conversión son las limitaciones de la transferencia de masa asociada a la difusión de oxígeno, y las incrustaciones de 4-carboxibenzaldehído, y ácido p-toluico en el ácido tereftálico. Para lograr bajos niveles de estos compuestos son necesarios algunas formas de post oxidación o un largo tiempo de residencia en la oxidación. Esto es realizado operando los post oxidadores a relativamente altas presiones y temperaturas. Una pequeña cantidad de aire comprimido es alimentado al primer post oxidador como una fuente de oxígeno para la reacción de oxidación, también se alimenta vapor de ácido acético para mantener la temperatura y la presión. La configuración en serie de los post oxidadores conduce a reducir los niveles de 4-carboxibenzaldehído, y ácido p-toluico en el producto final.

El equipo auxiliar de los post oxidadores incluye un evaporador de ácido acético el cuál lo recibe de la columna de eliminación de agua y lo calienta para generar vapor de alta presión y alcanzar la temperatura requerida.

El efluente del segundo post oxidador alimenta al cristalizador que funciona como un tanque flash adiabático.

Del cristalizador se recupera energía de gas de ventilación mediante la producción de vapor de baja presión con la ayuda de un generador del mismo. El vapor parcialmente condensado es subsecuentemente llevado al condensador y finalmente transportado al tanque de reflujo del oxidador.

La corriente de fondo del cristalizador alimenta un tanque flash adiabático que opera en condiciones de vacío. Aquí es donde ocurre la cristalización final. El

vapor que sale de este tanque flash adiabático de vacío se lleva a un condensador flash de vacío

El equipo auxiliar de la unidad de cristalización incluye una unidad de vacío.

SEPARACIÓN DE PRODUCTO Y SECADO

Nuevamente el producto del post oxidador es llevado del cristizador a un filtro rotatorio de vacío cuyo propósito es separar el producto del ácido acético y posteriormente a un filtro secador, el sólido se lava con ácido acético frío proveniente del tanque de lavado de ácido. El sólido mojado cae a través de un disparador dentro del sistema secado por la parte superior del mismo.

Un equipo rotatorio calentado por vapor evapora el ácido acético del sólido y mueve a este al sistema de secado. Los gases que salen del secador son transportados a la unidad de oxidación térmica regenerativa para la destrucción de los contaminantes.

TRATAMIENTO DEL FILTRADO Y RECUPERACIÓN DEL CATALIZADOR

La meta de la unidad de tratamiento de filtrado es quitar las impurezas presentes en la ya sea debido a la pureza de p-xileno o reacciones secundarias no deseadas debido que ocurren en los oxidadores. Es necesario remover estas impurezas en el catalizador más bajo y la pérdida de ácido acético, manteniendo al mismo tiempo los costos de operación e inversión tan bajos como sea posible.

La unidad de tratamiento de filtrado se construye fuera de varios procesos y consta de las unidades de evaporación, destilación (azeotrópica), extracción, filtración, y un proceso lavador de ventilación para la limpieza de gas.

XILENOS

El término “mezcla de xilenos” describe una mezcla que contiene tres isómeros de xileno: p-xileno (PX), m-xileno (MX), o-xileno (OX), y usualmente etilbenceno.

Las fuentes comerciales de la mezcla de xilenos son el reformado catalítico, la transalquilación y alquilación de tolueno, pirolisis de la gasolina, coque del horno de petróleo ligero. En el reformado catalítico un corte de nafta de bajo octano se convierte en aromáticos de alto octano, incluyendo, benceno, tolueno, y mezcla de xilenos. Los aromáticos son separados usando un solvente como el etilenglicol. La cantidad de xilenos contenidos en el reformado catalítico dependen de la fracción y tipo de petróleo crudo, las condiciones de operación, y el catalizador empleado. Las cantidades de producción de xilenos pueden variar ampliamente, típicamente en un intervalo de 18 a 33% en volumen del reformado.

La mayor parte de los xilenos, que son en su mayoría producidos por reformado catalítico o fracciones del petróleo, son usados en los motores de gasolina. De los xilenos recuperados se utilizan para producir PX, y OX, el PX es el isómero comercialmente más importante. Casi todo el PX es convertido en ácido tereftálico y dimetiltereftalato. Casi todo el OX que se recupera es usado para producir anhídrido ftálico que es un bloque de construcción básico para los plastificantes usados en las resinas flexibles de PVC, para las resinas de poliéster usados en los plásticos para el reforzado del vidrio, y para resinas alquídicas usadas en el recubrimiento de superficies. El OX también se usa en la fabricación de ftalonitrilo, que posteriormente se convierte en ftalocianina de cobre, un pigmento.

La mayor cantidad de MX que se recupera de la mezcla de xilenos es isomerizado a OX y PX. El MX es también usado para producir ácido isoftálico e isoftalonitrilo. El ácido isoftálico es la base de las resinas insaturadas de poliéster que tienen una buena resistencia a la corrosión, mayor fortaleza y mayor módulo que las resinas derivadas de anhídrido ftálico. El isoftalonitrilo es el material inicial del fungicida tetracloroisoftalonitrilo.

La producción inicial de xilenos y la subsecuente producción de p-xileno y o-xileno de alta pureza constan de las siguientes etapas: (1) Se produce la mezcla de xilenos; (2) El p-xileno y/o el o-xileno son separados de la corriente mezclada de xilenos; (3) El p-xileno (y quizá el o-xileno) se isomeriza de la corriente empobrecida de xilenos para regresar la mezcla al equilibrio y entonces recircularla a la etapa de separación.

Una vez que se produce la corriente mezclada de xilenos el reto está en separar los componentes para obtener p-xileno y o-xileno de alta pureza, ya que tienen puntos de ebullición muy parecidos la destilación convencional es poco práctica y en su lugar se emplean otros métodos de separación como la cristalización o la adsorción.

Después de separar los xilenos preferidos, el remanente de la corriente refinada, que tiende a estar enriquecida en m-xileno, es típicamente alimentado a la unidad de isomerización.

POLIETILENTEREFTALATO

UOP SINCO SOLID-STATE POLYMERIZATION PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PET RESIN AND TECHNICAL FIBERS

La historia de los poliésteres termoplásticos se remonta a 1929 con el trabajo pionero de W.H. Carothers, quién sintetizó el primer poliéster a partir de ácido adípico y etilenglicol. Los poliésteres sólo llegaron a ser de interés industrial en 1941, con la síntesis de productos de alto punto de fusión basados en el ácido tereftálico. En la década de 1950 DuPont e Imperial Chemical Industries comenzaron a fabricar fibras sintéticas de poliéster de hilado por fusión. No fue sino hasta mediados de la década de 1960 que los poliésteres fueron usados como materiales de construcción. Estos fueron grados de rápida cristalización de polietilentereftalato (PET) conteniendo aditivos que daban uniformidad y controlaban la morfología. Poco tiempo después, fueron desarrollados los copoliésteres con propiedades mejoradas. Los contenedores de PET formados por moldeo de soplado – estirado se introdujeron en EUA a mediados de la década de 1970. Desde entonces el mercado de PET ha crecido un 10% cada año, con el crecimiento generado inicialmente con el reemplazo directo del vidrio y del metal, así como la introducción de nuevos productos tal como los contenedores termofijos.

Hoy en día el PET es usado para fabricar una gran variedad de productos, incluyendo fibras de filamento y artículos de primera necesidad, películas, cuerdas de neumáticos, hilados técnicos, y resinas de empaque. El PET se produce típicamente combinando etilenglicol con ácido tereftálico o dimetiltereftalato en presencia de un catalizador metálico. Desde que se desarrolló un proceso para fabricar ácido tereftálico de alta pureza a mediados de la década de 1960, es esta substancia la que se prefiere como materia prima. Aproximadamente una tercera parte del PET se fabrica mediante un proceso de polimerización en estado sólido, este proceso fue el primero usado para la producción de fibras técnicas como las cuerdas de los neumáticos, que requieren altos pesos moleculares para obtener la

tenacidad y resistencia mecánica deseadas. El principal objetivo de la polimerización en estado sólido es incrementar el peso molecular, la viscosidad y la densidad, mejorando así las propiedades físicas y mecánicas para ciertas aplicaciones.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

PRECRISTALIZACIÓN

Las piezas amorfas de polietilentereftalato son transportadas desde el almacenamiento de material crudo por un sistema de transporte de fase densa a la alimentación de la unidad de polimerización en estado sólido (SSP). Las piezas amorfas de polietilentereftalato son cargadas continuamente dentro del precristalizador a través de una válvula rotatoria. La válvula rotatoria sirve para aislar el sistema de transporte de la unidad de proceso de SSP, evitando así que el aire entre en el precristalizador.

Las piezas entran al precristalizador y son inmediatamente sometidas a una corriente de gas que se encuentra a alta temperatura (~ 190 °C), manteniendo las partículas en un alto grado de movimiento. La acción de la fluidización sirve para evitar que las piezas se peguen ya que se mueven dentro de la temperatura de transición vítrea (80 °C). El nitrógeno fluye en un circuito cerrado que se utiliza para fluidizar las piezas dentro del precristalizador, en un tipo de lecho fluidizado de intercambio de calor. El precristalizador que este proceso emplea tiene dos zonas de fluidización distintas operando a diferentes condiciones para optimizar esta etapa del proceso.

El equipo de precristalización consta de un soplador, calentador, ciclón y filtro. El calentador puede ser un intercambiador de calor operando con electricidad, vapor o aceite térmico caliente.

Las piezas amorfas que entran a la unidad de SSP, típicamente tienen polvo de polietilentereftalato en su superficie que debe ser removido. El precristalizador también realiza la eliminación de polvo, removiendo partículas muy pequeñas que tienen un efecto negativo en el proceso.

Las piezas salen calientes de la sección eliminación de polvo y precristalización, a través de una válvula rotatoria posicionada arriba del cristalizador.

CRISTALIZACIÓN

El cristalizador es un intercambiador de calor mecánico horizontal empleado un motor accionado por transportadores de tornillo tipo paleta en el interior, para calentar y agitar suavemente las piezas. Un aceite térmico también conocido como material de transferencia de calor (HTM) fluye a través del interior de las paletas y la chaqueta externa del cristalizador con ayuda de una bomba. El diseño optimiza la transferencia de calor y la cristalización de las piezas.

Desde la entrada hasta la salida de la maquina horizontal esta presenta un flujo tapón.

El nitrógeno fluye a contracorriente dentro del cristalizador y se usa para barrer y remover el acetaldehído y otros compuestos volátiles liberados durante el proceso de calentamiento y cristalización.

El cristalizador calienta las piezas de 190 °C a 220 °C e incrementa la cristalinidad al nivel mínimo requerido para permitir un libre flujo de partículas dentro del reactor de polimerización de estado sólido (SSP), El cristalizador establece la temperatura del reactor de SSP, y no se añade ni se remueve calor. El tiempo total del pre tratamiento antes de la sección de reacción de SSP es cercano a una hora, considerando los pasos de pre cristalización y cristalización juntos.

REACCIÓN DE POLICONDENSACIÓN DE ESTADO SÓLIDO

Las piezas calientes de polietilentereftalato originadas en el cristalizador entran al reactor de SSP por su parte superior pasando por una válvula rotatoria. El reactor de SSP es tubular y el flujo se mantiene por gravedad.

La reacción de policondensación se conduce típicamente en un rango de temperaturas entre 205 °C y 220 °C, pero esto depende de las propiedades del polímero. La viscosidad intrínseca se alcanza en un periodo de 10 a 15 horas,

controlando el tiempo de residencia del lecho móvil de las piezas. Las fibras técnicas de alta resistencia tales como las cuerdas de los neumáticos la resina de polietilentereftalato requieren mucho tiempo de residencia, y diferentes temperaturas de operación. Las variables de proceso como el tiempo de residencia, temperatura, y volumen del reactor dependen de la alimentación y las propiedades del producto.

El nitrógeno se introduce por la parte inferior del reactor fluyendo hacia arriba a contracorriente del flujo de las partículas. La corriente de nitrógeno remueve impurezas volátiles como etilenglicol, agua, oligómeros y acetaldehído. La remoción de etilenglicol y agua es importante ya que la cinética de la reacción está determinada por la presión parcial de estos compuestos así como la temperatura de la reacción.

Las piezas calientes de polietilentereftalato se descargan del reactor a la sección de enfriamiento y remoción de polvo a través de una válvula rotatoria.

ENFRIAMIENTO DEL PRODUCTO

El producto es enfriado por debajo de los 60 °C según sea necesario, usando un enfriador de lecho fluidizado. Este enfriador también realiza la remoción final de polvo.

Un intercambiador de calor de coraza y tubo se puede utilizar en conjunto con el enfriador de lecho fluidizado para reducir el consumo de energía eléctrica.

El producto sale de la sección de enfriamiento a través de una válvula rotatoria y típicamente es transportado con aire para el almacenamiento de producto, operaciones de empaque, o directamente a las máquinas de moldeo por inyección para realizar la producción. Para la fabricación de fibras técnicas el producto caliente se puede transportar directamente a las máquinas de hilado, eliminando los pasos de enfriamiento y recalentamiento, conservando la energía total de calor.

PURIFICACIÓN DE NITRÓGENO

Como ya se discutió anteriormente, los hidrocarburos orgánicos volátiles y el agua liberada durante las etapas del proceso de cristalización y reacción, deben ser removidas para cambiar el equilibrio de la reacción y favorecer el aumento de longitud de la cadena de polímero y minimizar las reacciones indeseables.

Un proceso de combustión catalítica elimina los hidrocarburos; la humedad generada como resultado de la combustión se remueve usando secadores que contienen un adsorbente de tamizado molecular.

Una cantidad de aire precisamente controlada se introduce al reactor de oxidación para permitir condiciones de reacción casi estequiométricas. Los analizadores de oxígeno e hidrocarburos proporcionan retroalimentación al control de la combustión. Es muy importante controlar la concentración de oxígeno que sale del reactor ya que concentraciones elevadas pueden reaccionar con el polímero siendo procesado, teniendo un impacto negativo sobre las propiedades del color del producto.

La corriente de nitrógeno rica en humedad, libre de hidrocarburos, pasa a por un intercambiador para enfriarla parcialmente antes de transportarla a los secadores de tamizado molecular. El intercambiador recoge el calor y lo transfiere a la corriente de gas que entra al reactor de oxidación conservando el total de la energía calorífica del sistema.

Más de la corriente caliente de gas rica en humedad originada en el reactor de oxidación es alimentada a un par de secadores a través de un intercambiador operando con agua de enfriamiento. Los secadores operan en un ciclo temporizado, mientras uno seca la corriente de proceso, el otro está siendo regenerado. El circuito de secado elimina completamente el agua absorbida por el tamizado molecular durante el ciclo de operación anterior.

La corriente de gas enfriada y purificada se envía a la sección de enfriado de producto y a la sección de reacción de SSP. Para compensar cualquier fuga en la unidad de proceso de SSP, una pequeña cantidad de nitrógeno se introduce para evitar la entrada de aire al sistema.

POLIESTIRENO

El poliestireno (PS) es un polímero lineal de alto peso molecular, y consta de 1000 unidades de estireno aproximadamente. La principal forma comercial del PS es amorfa, por lo tanto el PS es sumamente transparente. La cadena polimérica tiene un efecto de rigidez debido a los grupos fenilo, que plantea la temperatura de transición vítrea (T_g) ligeramente sobre los 100°C . Sin embargo, en condiciones ambientales el polímero es claramente vítreo, mientras por encima de la T_g llega a ser un líquido viscoso que puede ser fácilmente fabricado, solamente con una ligera degradación, con técnicas de extrusión o moldeado por inyección. La facilidad con la que se puede convertir el PS en artículos útiles explica el alto volumen ($>9 \times 10^6$ ton/año) usado en el mundo del comercio. Inclusive el petróleo crudo es fuente del polímero, la energía que se ahorra y el impacto ambiental acumulado durante la fabricación y el uso, comparado con otros materiales, compensan la poca vida útil de muchos de los artículos de PS.

La mayor parte del PS se fabrica usando plantas de polimerización continua. Generalmente los problemas clave están asociados con la fabricación del polímero son la eliminación del calor de la polimerización y el bombeo de soluciones muy viscosas. La conversión del estireno en PS es muy favorable energéticamente y ocurre espontáneamente con calor sin la necesidad de agregar iniciadores. Dado el proceso de polimerización continua, los problemas del manejo del material son minimizados durante la fabricación. Por casi cualquier norma, el polímero producido es altamente puro y es usualmente superior al 99% en peso; sin embargo, para algunas aplicaciones en particular, a menudo se agregan aditivos al polímero. Métodos para mejorar la dureza, resistencia a los solventes, y el uso a temperaturas superiores han sido desarrollados. La adición de butadieno en los hules incrementa su resistencia al impacto, y la copolimerización de estireno con acrilonitrilo incrementa la resistencia a los solventes en los plásticos. El uso que se le da a estos materiales es extenso. El costo para lograr una propiedad dada es menor usando plásticos de estireno en comparación con otros materiales competitivos.

PROCESOS DE FABRICACIÓN

El polímero estireno y muchas de sus diferentes formas, se pueden producir por cuatro mecanismos diferentes: aniónica, catiónica, radicales libres, y Ziegler – Natta. Estos mecanismos dependen de radiación electromagnética, que es usualmente el mecanismo de radicales libres, o alta energía de radiación, para los mecanismos de catiónica y también de radicales libres, dependiendo del contenido de agua del sistema. Todos los mecanismos, generalmente tienen polímeros con un alto grado de colocación al azar de grupos fenilo en relación a la cadena principal, estos polímeros son clasificados como atácticos y amorfos. Aniónicamente se hacen polímeros de PS atácticos y amorfos, pero en algunos casos, se puede preparar PS isotáctico.

Cada uno de los mecanismos usados en la polimerización de estireno tiene ventajas y desventajas, propias y únicas. En el mecanismo aniónico, los pasos de iniciación, propagación y terminación son secuenciales, resultando en la formación de polidispersidad estrecha, el paso de terminación es controlado, permitiendo el control estructural del grupo final, sin embargo; la alimentación de la polimerización debe ser purificada. Los polímeros de alto peso molecular son difíciles de hacer por el mecanismo de catiónica a causa de la inestabilidad del carbocatión dando como resultado una terminación rápida, adicionalmente la alimentación del proceso de polimerización también debe ser purificada. En el caso de los radicales libres los pasos de iniciación, propagación y terminación son simultáneos, resultando en la formación de una extensa polidispersidad, múltiples rutas de terminación conducen a una variedad de grupos finales, aquí la alimentación del proceso no necesita purificarse. En el método de Ziegler – Natta, metales complejos permiten una polimerización estereoespecífica, resultando en la formación de PS táctico de alto punto de fusión cristalina, la alimentación debe ser purificada.

La polimerización por radicales libres es la que se prefiere industrialmente, por dos razones, el monómero no necesita ser purificado, y porque los residuos del

iniciador no necesitan removerse del polímero, para que éstos tengan un efecto mínimo en sus propiedades.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A lo largo del presente trabajo se ha hablado sobre la innovación y su importancia. La industria petroquímica ha permitido el desarrollo de muchos productos que han facilitado la vida de la sociedad, como se mencionó anteriormente esta industria ha hecho posible cubrir cosas de primera necesidad como, transporte, vestido, alimento, y también la producción de medicamentos. La influencia de esta industria es tan relevante que ha permitido incrementar la esperanza de vida y por tanto que la población haya aumentado tanto, ya que en la actualidad recurriendo sólo a la naturaleza sería imposible cubrir las necesidades básicas de las personas, hipotéticamente hablando si esta industria dejara de existir o parara de producir, nuestra sociedad como la conocemos colapsaría, a todos los niveles: social, económico y político.

La petroquímica está ligada a casi todas las industrias existentes, e influye fuertemente en la economía global por el alcance y amplitud que tiene en la fabricación y desarrollo de nuevos productos es por eso que aquellos países que llevan a cabo investigación y desarrollan tecnología son los que prosperan económicamente derivando también en bienestar para la población. Analizando la historia, esta industria surgió para impulsar la carrera armamentista durante la segunda guerra mundial, dando a esta industria gran relevancia en el ámbito político y militar, por lo que su desarrollo también es importante para la seguridad de las naciones, es sin duda una industria estratégica.

En México la extracción y refinación del petróleo son las actividades que aportan mayores ganancias, sin embargo; no se ha prestado mucha atención a la petroquímica, siendo esto una prioridad ya que a través de esta industria es posible transformar productos de bajo costo, en productos de alto valor agregado. Desde 1991 hasta 2006 el gobierno casi no invirtió en la industria petroquímica siendo la cifra autorizada de 2,054 millones de dólares, mientras que el sector privado invirtió 12,082 millones de dólares, como consecuencia la producción de petroquímicos básicos e intermedios disminuyó drásticamente. Se calcula que la

industria petroquímica es capaz de aumentar hasta 10 veces en promedio el valor del petróleo y del gas natural, si se transforman en productos terminados. Las recomendaciones que el IMIQ hace para impulsar el desarrollo de esta industria en México son:

- 1) Considerar como estrategia prioritaria nacional el desarrollo de la industria petroquímica, con un marco regulatorio claro, transparente y simplificado.
- 2) Establecer una estrategia de desarrollo con visión de largo plazo.
- 3) Garantizar un suministro suficiente y competitivo de materias primas.
- 4) Contar con una política de precios para las materias primas, gas natural, etano, gasolinas naturales y naftas, que sea congruente con la dotación de recursos del país.
- 5) Promover la inversión mediante la aplicación de nuevas tecnologías de punta, probadas comercialmente.
- 6) Apoyar la mayor participación en los mercados externos e internos.
- 7) Apoyar la integración de nuevos parques industriales de petroquímica.
- 8) Apoyar programas de investigación, desarrollo, capacitación y cooperación internacional.
- 9) Apoyar la fabricación de especialidades de alto valor agregado.

Entre las ventajas de la industria petroquímica es que ha permitido sintetizar sustancias a partir de materias primas provenientes del petróleo en lugar de hacerlo a partir de rutas biológicas ayudando a reducir el impacto ambiental, unos de estos ejemplos son el metanol y el etanol, que en la antigüedad se producían través de la destilación destructiva de la madera y fermentación de la caña de azúcar respectivamente.

Los procesos y los catalizadores con que se fabrican los diferentes productos se han modernizado para obtener productos de mayor calidad a menor costo. Aunque no en todos los casos es cierto ya que existen excepciones en las que la baja demanda hace que no sea rentable investigar el desarrollo de nuevas tecnologías, o simplemente que las tecnologías propuestas no son tan atractivas como las ya existentes. En el caso de los polímeros la tecnología de los aditivos

es sumamente importante ya que gracias a ellos se les dan las características adecuadas según sea el uso al que se destinen.

La cadena del etileno es la más importante de la petroquímica ya que de ella se derivan la mayor parte de los productos, de ellos el policloruro de vinilo que se usa en construcciones, así como carcasas, y aplicaciones de aislamiento eléctrico, así como el polietileno que es muy versátil debido a la amplia variedad de peso molecular, son de los más representativos, este último se usa en la elaboración de bolsas de supermercado, juguetes para niños, e incluso chalecos antibalas.

En cuanto a la cadena del propileno los productos más relevantes son el polipropileno que puede usarse para fabricar recipientes para almacenar alimentos y productos cosméticos, encerados del hogar, embalajes y en la industria textil, y el cumeno que se utiliza como componente de alto octanaje en los combustibles de los aviones, como disolvente de pinturas y lacas de celulosa, y como materia prima para la síntesis de fenol y acetona.

El 1-3, butadieno y el estireno destacan por su uso en plásticos de ingeniería como el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el estireno butadieno (SBR), acrilonitrilo butadieno (NBR), y también es usado en la elaboración de adiponitrilo que es el precursor del nylon 66.

El metanol es usado comúnmente como solvente y su crecimiento se debió a la producción de metil terbutil éter, que se usa para incrementar el octanaje de las gasolinas.

En relación a los productos aromáticos los más destacados son el poliestireno (PS) del cual existen varios tipos, el PS cristal, el PS de alto impacto mejor conocido como HIPS, PS extrusionado, y el PS expandido, el estireno que se usa también para la producción del copolímero de estireno acrilonitrilo (SAN), y el polietilentereftalato que se usa principalmente en la elaboración de botellas para diversas bebidas.

BIBLIOGRAFÍA

Libros

Castells, Manuel, La Galaxia Internet, 1ª edición, España, Areté, 2001, 317 p.

Chow Pangtay, Susan, Petroquímica y Sociedad, 3ª edición, México, SEP:FCE, 2002, 193 p.

Kaplan, Marcos, Revolución Tecnológica, Estado y Derecho, 1ª edición, Tomo II, México, Instituto de Investigaciones Jurídicas de la UNAM, 1993, 190 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 1, Wiley Interscience, 1992, 1039 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 2, Wiley Interscience, 1992, 995 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 4, Wiley Interscience, 1992, 1097 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 7, Wiley Interscience, 1992, 1072 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 9, Wiley Interscience, 1992, 1082 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 16, Wiley Interscience, 1992, 1030 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 17, Wiley Interscience, 1992, 1069 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 18, Wiley Interscience, 1992, 1059 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 20, Wiley Interscience, 1992, 1127 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 22, Wiley Interscience, 1992, 1074 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Vol. 24, Wiley Interscience, 1992, 1070 p.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, New York, Suplemento, Wiley Interscience, 1992, 863 p.

Matar, Sami y Hatch Lewis Frederic, Chemistry of Petrochemical Processes, 2ª edición, E.U.A., Editorial Gulf, 2001, 392 p.

Meyers, Robert A., Handbook of Petrochemicals Production Processes, 1ª edición, New York, 2005, 1280 p.

Revistas

Anaya Durand, Alejandro/Pedroza Flores, Humberto, Escalamiento, el arte de la Ingeniería Química: Plantas piloto, el paso entre el huevo y la gallina, Tecnología, Ciencia, Educación, enero – junio 2008/vol. 23, No. 001, Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, Distrito Federal, México, p. 31 – 39.

Jasso Villazul, Javier, La madurez tecnológica en la industria petroquímica mundial, Revista de la Cepal, Diciembre 1999, No. 69, p. 119 – 137.

Páginas Web

www.diputados.gob.mx

www.ecopetrol.com.co

www.eni.com

www.lummusonline.com

www.petroquim.cl