

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE INNOVACIONES TECNOLOGICAS DE LA

PRODUCCION DE BENCENO Y CICLOHEXANO.

MA. JOSEFINA ALLENDE RODRIGUEZ.

JOSE PANTOJA MAGANA

INGENIERO QUIMICO.

1977



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS Tesis 1977
NÚM M-20 16
FECHA _____
PROC _____



PRESIDENTE PROF. GUILLERMO CARSOLIO PACHECO

VOCAL PROF. JORGE MARTINEZ MONTES

SECRETARIO MAESTRO ANTONIO FRIAS MENDOZA

1er SUPLENTE PROF. OSCAR RUIZ CARMONA

2do SUPLENTE PROF. MARIO RAMIREZ OTERO

BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA

MA JOSEFINA ALLENDE RODRIGUEZ

JOSE PANTOJA MAGANA

MAESTRO ANTONIO FRIAS MENDOZA

*Mi más profundo reconocimiento
a todas las personas que me ayuda-
ron confiando en mí, para lograr -
completar una etapa más de mi vida*

Chepina

I N D I C E

CAPITULO I	DESCRIPCION DE PROCESOS EXISTENTES Pag. No. 1 a la No. 74
CAPITULO II	FACTORES LIMITANTES Pag. No. 75 a la No. 106
CAPITULO III	INOVACIONES TECNOLOGICAS Pag. No. 107 a la 133
CAPITULO IV	ESTUDIO DE LA CAPACIDAD INSTALADA Pag. No. 134 a la No. 146
CAPITULO V	ESTUDIO DEL MERCADO Pag. 148 a la 172
	RESUMEN Pag. No. 173 a la No. 180

BIBLIOGRAFIA Y APENDICE

I N T R O D U C C I O N

Debido a la demanda del mercado internacional y en el mercado local de los derivados aromáticos obtenidos de fuentes petroquímicas, y existiendo en nuestro país una importante reserva de este; se plantea la posibilidad de satisfacer inicialmente la demanda local de aromáticos.

Se pensó en desarrollar este trabajo como una cooperación en la búsqueda de caminos que hicieran factible el logro de este objetivo.

Para llevar a cabo este proyecto era necesario hacer primero un estudio de los procesos empleados hasta el momento en los diferentes países productores de derivados aromáticos; resultando de éste dos posibilidades:

- 1.- La adaptación de algunos de los procesos tomando en cuenta las características existentes en nuestro país.
- 2.- El desarrollo de una tecnología propia.

Quizá en este momento será más recomendable seguir la primera de las posibilidades planteadas, por que de ella podría derivarse incluso el desarrollo de una tecnología propia, sin pérdida de tiempo y recursos que se harían necesarios en caso de optar por la segunda de las posibilidades.

Podemos afirmar que la tecnología empleada en la Industria Petroquímica es una tecnología internacionalizada cuyos métodos, técnicas, procesos y recursos se utilizan con pequeñas variantes impuestas por las condiciones locales. Debido a que en materia de tecnología la completa autosuficiencia y el aislamiento absoluto no son ni posibles, ni deseables aún para los países más avanzados en la industria petroquímica, se recomienda la adaptación de algún proceso existente ó sea la posibilidad número uno.

En la elaboración de este trabajo se propusieron los siguientes objetivos.

- 1.- Dar a conocer los procesos existentes para la producción de benceno y ciclohexano, haciendo una descripción detallada de cada una de sus etapas.
- 2.- Dar a conocer el aumento de capacidad instalada en las plantas más importantes para el mercado internacional y las causas que lo originan.
- 3.- Hacer un estudio de las innovaciones tecnológicas para estos procesos, desde que se inició a escala industrial la producción de benceno y ciclohexano debido a la importancia que revisten actualmente estos derivados del petróleo.

- 4.- Conocer los factores limitantes para los diferentes tipos de procesos, ya que esto permite hacer una evaluación real de las posibilidades de adaptación de cualquiera de los procesos existentes.
- 5.- Incluir un estudio de mercado para estos productos y la economía empleada durante su producción.

En los capítulos presentados a continuación se cubrieron los objetivos propuestos con el fin de lograr que este trabajo sirva como incentivo para buscar un avance en la Industria Petroquímica Nacional.

CAPITULO 1.- DESCRIPCION DE PROCESOS EXISTENTES

I. 1.-

Proceso THD.- (Gulf Research and Development Company)

APLICACION .- Es una ruta no catalítica para la producción de benceno de alta pureza a partir de tolueno y otros alquilbencenos, el proceso es también aplicable a la hidrodealkilación de alquilnaftalenos a naftalenos o para una operación mixta con una alimentación mezclada para obtener simultáneamente benceno y naftaleno.

CARGA.- Las cargas convenientes para la producción de benceno, incluyendo tolueno, xilenos, otros alquilbencenos, y/o fondos de reformado y gas rico en hidrógeno, Ambos benceno y naftaleno pueden ser producidos a partir de cargas tales como fondos de reformado, aceites ligeros catalíticos extractos aromáticos, fracciones del tratamiento de alquitrán y un gas con alto contenido de hidrógeno .

DESCRIPCION DEL PROCESO .- El diagrama de flujo ilustra la producción de benceno a partir de tolueno obtenido a su vez del reformado de petróleo .

El tolueno alimentado, junto con una pequeña corriente de tolueno de recirculación, es combinada con una corriente de gas rica en hidrógeno, consistente en gas de complemento y de recirculación precalentados por medio de un cambiador de calor conectado a la efluente del reactor;

esta mezcla combinada es alimentado a un horno en - donde se inicia la reacción de dealquilación la cual termina en el reactor.

La efluente del reactor, es enfriada en etapas antes de ser introducida a un separador de alta presión. La mayor porción del gas final del separador de alta presión, es recirculado al sistema, - mientras que el sobrante es enviado ya disuelto en los gases que se eliminan.

Los fondos líquidos de este separador son cargados a la torre fraccionadora en donde benceno, tolueno de recirculación y una pequeña cantidad de productos pesados son separados.

RENDIMIENTO. - El rendimiento de benceno es mayor del 95% del teórico; el rendimiento del naftaleno depende directamente de la concentración de compuestos de dobles anillos en la carga alimentada. El benceno, tiene un color de lavado ácido de 1-, índice de bromo 1, punto de solidificación de 5.4°C y contenido de tiofeno y azufre menor de 0.1 ppm.

INSTALACIONES COMERCIALES. - La Brithis - American Ltd. ha utilizado este proceso durante varios años en una refinería de Montreal, Canada utilizando como carga una mezcla de aromáticos C_7 - C_{10} , también existe otra planta de funcionamiento en una refinería de Filadelfia.

I. 2.-

Proceso Detol.- (Houdry Process and Chemical
co., Div. of Air Products -
and Chemicals, Inc.)

APLICACION.- Se emplea para la producción de benceno y naftaleno de alta pureza a partir de alquilbencenos y alquilnaftalenos respectivamente por medio de un proceso catalítico con un reactor de le
cho fijo.

CARGA.- Alkilnaftalenos y otros precurso
res de benceno y naftaleno, aún más, una mezcla de ambos puede estar comprendida dentro de la alimenta
ción.

PRODUCTOS.- El benceno producido se - -
encuentra dentro de las pruebas plenamente satisfac
torias de corrosión y lavado ácido teniendo un pun-
to de solidificación de 5.4°C, el naftaleno produci
do tiene un punto de fusión de 79.6°C.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- El equipo re
querido en el proceso es simple, fácil de operar y
controlar, sin embargo, el equipo de destilación -
dependerá sobre manera de la composición de la car-
ga, y de aquí, que puede variar. En una operación -
típica, la alimentación es introducida a altas pre-
siones junto con los precursores de benceno y nafta
leno no convertidos, hidrógeno de complemento (make
up) y el hidrógeno de recirculación pasan a traves-
de una serie de cambiadores de calor y un horno - -

fijo para ser calentados a la temperatura requerida para la operación. La alimentación caliente, - - - entonces, pasa a través de los reactores que contienen al catalizador, ahí, los precursores son dealquilados e dehidrogenados considerando previamente el tipo de precursores que sean. Los materiales que no producen aromáticos son convertidos a hidrocarburos ligeros.

La reacción se efectúa a altas velocidades de conversión y muy altas selectividades, la efluente del reactor es enfriada y pasada a una batería de flasheo, el líquido obtenido de esta torre de flasheo es transferido íntegramente a un estabilizador para la eliminación de hidrocarburos ligeros - que se puedan encontrar disueltos en el benceno. - Los productos son fraccionados y obtenidos por los fondos del estabilizador, los no convertidos, son recirculados a la carga antes de entrar a los reactores. Cuando se va a producir benceno de alta pureza, es recomendable una torre de tratamiento de arcillas (clay treating tower).

Los vapores ricos en hidrógeno son separados en la batería de flasheo y son recirculados a los reactores, dependiendo de la cantidad y pureza del hidrógeno aprovechado, se obtendrá una mayor - calidad en los productos, por lo cual deberá inclusive, si es preciso, una etapa para la concentración, purificación y generación de hidrógeno. Deberá producirse suficiente hidrógeno, si se desea, por reforming de hidrocarburos ligeros, lo cual, sería una - operación completamente independiente del proceso.

CATALIZADOR.- El catalizador tiene la forma de perdigones cilindricos, es rugoso y resistente al envenenamiento, ocasionalmente se necesitara su regeneración la cual facilmente es llevada a cabo en un horno de coke con un precalentamiento con un gas-inerte, conteniendo cantidades controladas de aire.

Se ha logrado utilizar el catalizador sin una necesidad grande de regeneración hasta por periodos de cuatro años de operación en las unidades comerciales en funcionamiento. La actividad y selectividad del catalizador debe ser mantenida con las regeneraciones periódicas de este.

CONDICIONES DE OPERACION.- Temperaturas de 1000 a 1200°F y presiones de 500 a 1200 psig.

RENDIMIENTO.- La selectividad de conversión para alquilbencenos y alquilnaftalenos a benceno y naftaleno respectivamente es de 97 a 98% mol.

Adicionalmente, naftaleno y benceno pueden ser producidos cuando la alimentación contiene además compuestos cíclicos tales como: decalina, tetralina e indano.

I. 3.-

Proceso Litol.- (Houdry Process and Chemical -
Company, Div. of Air Products
and Chemicals, Inc.)

APLICACION.- Es un proceso que emplea -
reactores de lecho fijo catalítico para la purifi-
cación de aceites ligeros de la carbonización del-
coke para producir benceno, tolueno y xilenos de -
alta pureza.

CARGA.- Aceites ligeros obtenidos de la
carbonización del carbón de piedra (coke) que regu-
larmente tienen un punto de ebullición entre 140 y
302°F (60 - 150 °C).

PRODUCTOS.- El producto benceno obteni-
do por este proceso es de alta pureza conteniendo-
menos de 0.05 ppm de tiofeno y menos de 0.5 ppm de
CS₂, la pureza viene siendo del 99.94% y el punto-
de solidificación obtenido es de 5.4°C.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- Es una opera-
ción típica, los aceites ligeros del coke, junto -
con una corriente de hidrógeno, son calentados a la
temperatura requerida para la reacción y después -
pasados a través de reactores que contienen un cata-
lizador en donde todos los compuestos sulfurados -
son convertidos a H₂S y los no aromáticos a hidro-
carburos ligeros gaseosos. Al mismo tiempo que la
dealquilación de algunos aromáticos pesados produ-
cen benceno en adición al que se encuentre presente

en la alimentación.

La efluente del reactor es enfriada e introducida a una batería de flasheo, el líquido proveniente de esta batería es estabilizado para eliminar el H_2S disuelto y los hidrocarburos que tienen punto de ebullición inferior al del benceno, y entonces esta corriente es pasada a una torre de tratamientos de arcilla y separados dentro de una torre convencional de destilación para benceno, tolueno y xilenos.

Si se desea, el tolueno y xilenos pueden ser recirculados a extensión a través de los reactores para obtener un incremento en el rendimiento teórico del benceno.

Dependiendo de la cantidad y calidad del hidrógeno de complemento aprovechable y del contenido de sulfuros en la alimentación, se puede instalar si se desea, en una etapa de concentración o una unidad de generación de hidrógeno con el fin de mantener la concentración requerida de este en el sistema.

Completamente independiente de las fuentes externas para producir hidrógeno, sería posible obtenerlo por reformer de una parte de los hidrocarburos gaseosos que se emplean como combustible.

CATALIZADOR. - Tiene la forma de pedregones cilíndricos, es rugoso y resistente a los sulfuros y otros envenenamientos, ocasionalmente, necesita una regeneración muy sencilla llevada a cabo en un horno de coke con un precalentamiento con

gas inerte conteniendo cantidades específicamente controladas de aire.

RENDIMIENTO. - El hidrógeno empleado y el rendimiento total de aromáticos dependerá del contenido de estos en la carga de alimentación. Si la carga contiene altos porcentajes de tolueno y xilenos en la porción BTX de la carga, se podrán obtener altos rendimientos de benceno. Por ejemplo, en una operación normal para obtener benceno, el rendimiento es más o menos de un 123% del benceno alimentado cuando el tolueno y xilenos se encuentran formando el 30% en volumen de la carga BTX alimentada. Un balance de materiales en la sección de catalisis, basados en una operación convencional - Litol cuando se tratan 18×10^6 galones al año, de una gran producción a partir de aceites ligeros es ta dado por la siguiente tabla:

Alimentación	moles/hr	lbs/hr	Cal/hr
Benceno	160.60	12543	1704
Tolueno	28.65	2639	364
Xilenos	6.61	702	97
Estireno	2.39	248	33
Indeno	1.78	207	25
C ₉ + Aromáticos	0.69	83	11
Parafinas y Olefinas	1.08	108	18
Tiofenos	2.08	280	21
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	203.88	16710	2273
Hidrógeno de Complemento		145	
Total Alimentado		<hr/>	
		16855	

Producto Neto del Reactor:

C ₁ a C ₄	53.72	1068	
H ₂ S	2.13	72	
Benceno	175.64	13717	1864
Tolueno	17.07	1573	217
Xilenos	1.40	149	20
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	249.96	16579	2101
Fondos desechados y C ₉ +		276	
Total Productos		<hr/>	<hr/>
		16855	

FLEXIBILIDAD.- Con una apropiada etapa de destilación, los aceites medios del alquitran que con tienen naftaleno y precursores del naftaleno pueden ser procesados separada o simultaneamente con acei - tes ligeros de los hornos de coke para producir naftaleno de alta pureza y benceno adicional.

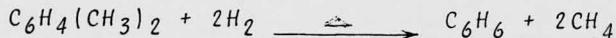
Proceso Hydeal.- (Universal Oil Products Co.)

APLICACION.- Es un proceso para producir benceno a partir de la dealkilación catalítica del tolueno ó aromáticos C₈. Otras aplicaciones incluyen la dealkilación de alquilnaftalenos para producir naftaleno.

CARGA.- Tolueno o aromáticos C₈ (alquilbencenos), ya sean puros o una mezcla con otros hidrocarburos y gas rico en hidrógeno según se muestra en el diagrama de flujo. Alternativamente se pueden alimentar alquilnaftalenos puros o en mezcla con otros hidrocarburos y gas rico en hidrógeno.

PRODUCTOS.- Benceno del mejor grado de nitración y/o naftaleno de alta pureza dependiendo principalmente de la composición de la carga alimentada.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- La hidrodealquilación de tolueno a benceno esta descrita por el diagrama. Hidrógeno fresco y de recirculación son combinados con tolueno fresco y de recirculación. El hidrógeno puede ser obtenido de una unidad de reformado, o de cualquier otra planta de refinería. La alimentación combinada, es llevada a la temperatura de reacción y es cargada al reactor. Los alquilaromáticos son convertidos a benceno de acuerdo a las siguientes reacciones:



La efluente del reactor obtenida es enfriada y cargada al separador, de donde es tomado hidrógeno y recirculado al reactor, el líquido obtenido del separador pasa a un estabilizador para separar los hidrocarburos de punto de ebullición inferior al de benceno. El producto benceno, que es el principal es recogido en la parte superior de la columna final y los fondos son recirculados al reactor para su dealkilación.

RENDIMIENTO. - La conversión de benceno a partir de la hidrodealquilación de alquilbencenos es aproximadamente del 98% del teórico, los rendimientos del naftaleno son esencialmente estequiométricos, basados, claro esta, en la carga de alimentación.

LICENCIAS. - El proceso se desarrolla por un esfuerzo conjunto de la Ashland Oil and Refining Co. y la Universal Oil Products (bajo derechos y patentes de ambas Compañías.)

INSTALACIONES COMERCIALES. - Más de una docena de unidades comerciales están produciendo benceno y más o menos una cantidad parecida estaban bajo diseño para su construcción para la producción de benceno y naftaleno alla por 1964.

Proceso Udex.- (UOP Process Div. of Universal Oil Products Co.)

APLICACION.- Para la producción de componentes de alto número de octano que son mezcla - dos con combustibles de motor, ó alternativamente para la separación de hidrocarburos aromáticos de alta pureza a partir de mezclas con otros hidrocarburos.

CARGA.- Una amplia variedad de alimentaciones, en lo que se refiere a sus puntos de ebullición; la fracción alimentada a la unidad debe ser lo suficientemente amplia para incluir todos los componentes de alto octanaje, o bien, si es necesario asegurar la inclusión de todos los potenciales aromáticos sin efecto apreciable sobre la calidad del octanaje en la mezcla con combustibles de motor ó en la pureza deseada en los aromáticos.

PRODUCTO.- Alto octanaje en los componentes para mezclados con combustibles de motor, si se facilita, un fraccionamiento apropiado para obtener concentrados de benceno, tolueno y xilenos con alto grado de nitración y gran pureza. Si el rango de puntos de ebullición de la carga es lo suficientemente amplio, también se puede obtener un concentrado de aromáticos $C_9 - C_{11}$.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- El proceso utiliza una eficiente columna de extracción a contracorriente de multietapas de un nuevo diseño desarro

llado especialmente para estos propósitos, una mezcla de glicoles y agua es utilizada como solvente. El solvente es alimentado por la parte superior de la columna, la alimentación de hidrocarburos en un punto intermedio, y un reflujo de hidrocarburos en la base. El solvente rico en aromáticos es llevado a una columna separadora en donde los aromáticos disueltos son separados del solvente, y los sobrantes se recirculan a la columna de extracción. Los vapores del separador son condensados y separados en dos fases, la fase acuosa es utilizada en parte para lavar los restos del glicol disuelto que viene con el refinado, y el remanente, el cual es una mezcla de aromáticos es retornado al separador, en el cual el benceno, tolueno, y una mezcla de etilbenceno y xilenos son separados por destilación.

RENDIMIENTO. - El rango entre cualquiera que sea la composición de la carga será el rendimiento que se obtenga en la mezcla de aromáticos puros.

INSTALACIONES COMERCIALES. - Existen más de 70 unidades Udex operando en un rango de 108 a 28,000 BPSD de capacidad de carga en operaciones comerciales y otras están bajo diseño o en construcción.

Las propiedades y rendimientos de los aromáticos de alta pureza obtenidos por un proceso -

Udex son mostrados en la siguiente tabla:

Propiedades del Producto	Carga Udex	Refinado	Benceno	Tolueno	Xilenos.
Gravity, °API	51.9	76.4	- -	- -	- -
Specif. Gravity d 20/4	0.7715	0.6808	0.885	0.873	0.874
Porcentaje de Aromáticos.	51.3	3.5	99.9	99.8	99.87
Punto de Solidificación °C	- -	- -	5.49	- -	- -
Destilación	°F	°F	°C	°C	
IBP	150	145	79.7	110.2 *	
50%	210	170	80.1	110.8 *	
Punto de Secado	302	295	80.3	111.0 *	
Color a Lavado Acido					
Color Fase ácida	- -	- -	0	0*	0*
Color Fase Hc	- -	- -	0	0	0*
Acidez, Mgs.					
Na OH/100 ml. de muestra	-----No free Acid-----				
Corrosión a tira de Cobre	-----Permitible-----				

* Etilbenceno 14.5% en peso, P- Xileno 19% en peso, M- Xileno 42% en peso, O- Xileno 24.5% en peso.

	% por Volumen	% por Volumen	% por Volumen
Rendimientos	Del Extracto	Carga Udex	del Extracto
Benceno	15.3	7.6	99.+
Tolueno	42.5	21.2	98
Xilenos y Etilbenceno	40.0	20.0	94
Aromáticos C ₉ ⁺	1.8	0.9	75
Total de Extracto: 100.0		49.7	
Refinado - - - - -		<u>50.3</u>	
Carga Udex - - - - -		100.0	

I. 6.-

Proceso Arosalvan.- (Lurgi Corporation) (NMP)

APLICACION.- Para la recuperación de --
aromáticos de alta pureza a partir de mezclas de -
hidrocarburos.

CARGA.- Mezcla de hidrocarburos aromáti-
cos y no aromáticos.

PRODUCTOS.- Benceno, tolueno y xilenos-
de alta pureza.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- Los aromáticos
son extraídos continuamente de las alimentaciones-
por una solución acuosa de N-metil pirrolidona - -
(NMP), en un extractor que funciona a contracorrien-
te en etapas múltiples a una temperatura cercana -
a la temperatura ambiente (77-95°F) y específica -
mente a presión atmosférica.

La alimentación rica en aromáticos, es ali-
mentada por la parte media del extractor de multi-
etapas a contracorriente, mientras que el solvente,
es alimentado por la parte superior. Una mezcla de
recirculación que contiene únicamente pentano y -
benceno es alimentada por la parte inferior del -
extractor. El solvente, que viene siendo la fase -
pesada, fluye hacia abajo a contracorriente con la
fase ligera.

Las dos fases son mezcladas y separadas -
otra vez alternadamente en tanques de reposo (aco-

modados en el interior del extractor uno sobre otro). Los aromáticos y parte de los no aromáticos de bajo punto de ebullición, pasan dentro del extractor junto con la fase ligera, mientras que el balance de los no aromáticos, junto con los no aromáticos de alto punto de ebullición y las olefinas, son alimentados de la fase extraída y llevados por la fase refinada, fase que es eliminada por la parte superior del extractor.

La fase extraída, es procesada en dos etapas, en la primera, solamente se separa el pentano y parte del benceno es eliminado por la parte superior del separador y suministrado a la mezcla de recirculación, la cual es alimentada en el último plato del extractor, los productos provenientes del fondo del separador vienen completamente libres de no aromáticos y son alimentados a un segundo separador con el fin de obtener una óptima separación dentro de la torre de destilación de aromáticos, los fondos de la torre contendrán a los aromáticos libres de agua y solvente, los cuales son recirculados a la parte superior del reactor. El destilado, es separado dentro de una torre de destilación, el agua viene a ser abastecida a la parte superior del segundo separador - una parte - y la otra parte en la región del purificador de refinados.

La fase refinada, proveniente de la parte superior del extractor se lleva a la columna de pentano, donde es fraccionada bajo presiones moderadas. El pentano eliminado por la parte superior es alimentado junto con los productos por la parte superior del primer separador, son mezclados y recirculados -

al último plato del extractor. El producto de los fondos de la columna de pentano consiste de los no aromáticos contenidos en la alimentación y el NMP-disuelto en la fase ligera. El NMP es eliminado - por lavado acuoso en el purificador de refinados, - el NMP rescatado, es recirculado al segundo separador.

INSTALACIONES COMERCIALES. - Dos plantas estaban en operación hasta 1965, una en Japón y - otra en Alemania, estando en construcción otras 4 plantas. La capacidad de estas dos plantas es de:-

Japón:	1390	BTX-Aromáticos	(BPD)
Alemania:	1720	BT-Aromáticos	(BPD)

En la siguiente tabla se muestran los rendimientos y purezas obtenidos de este proceso en - operaciones comerciales:

	Benceno	Tolueno	Xilenos
Rendimiento %	99.5	98	95
Color	Limpio	Limpio	Limpio
Gravedad - Específica a 15°C	0.884	0.871	0.860 - 0.870
Índice de Refracción	1.501	1.4695	
Punto de solidificación	5.5°C		
Intervalo de Ebullición (°C)	0.1 - 0.4	0.4	3 a 10
Color del lavado ácido	- 2	- 2	- 6

CONSUMO DE SERVICIOS. - Para la recuperación por barril de aromáticos de alta pureza en la sección de extracción, relacionada a la alimentación con el siguiente contenido de aromáticos:

Benceno:	26 - 60%
Tolueno:	14 - 22%
Xilenos + Etilbenceno:	5 - 15%

Los servicios requeridos son:

Energía Eléctrica	2.5 KW /1 Hr
Agua de Enfriamiento	930 - 1500 U.S.Galones
Vapor de 150 - 450 Psig.	- - 300 - 370 Lbs.

o calor equivalente en la forma de combustible líquido o gaseoso.

1. 7.-

Proceso Tatoray.- (Tatoray Industries Inc.)

APLICACION.- Hidrodealkilación catalítica bajo condiciones moderadas obteniendo aromáticos en un amplio rango de conversión, resultando rendimientos altísimos ya que los productos se obtienen esencialmente libres de no aromáticos.

CARGA.- La carga de alimentación principal para este proceso es básicamente tolueno y/o aromáticos C₉, particularmente trimetil bencenos.- Esta alimentación típica, es llevada bajo cierto número de reacciones catalizadas; la producción de benceno y xilenos a partir de tolueno, la producción de xilenos a partir de tolueno y trimetil bencenos, y la producción de xilenos y durenos (1,2,4,5 tetrametil benceno) a partir de trimetil bencenos, se efectúan bajo estas condiciones. Los productos pueden ser variados según sea la carga alimentada y las condiciones de operación, sin embargo, la conversión por paso está restringida por el equilibrio que implica.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- La alimentación tolueno y aromáticos C₉ si se desea, es mezclado con gas hidrógeno, lo cual se realiza con el fin de prevenir la formación de coque durante la reacción, entonces es calentada y llevada a un horno para pasarla finalmente al reactor a la temperatura necesaria para que se efectúe la reacción. - Tal unidad consiste en un simple reactor catalítico de lecho fijo.

El sistema catalizador desarrollado por la Tatoray, permite altas conversiones por paso y también ostenta una actividad muy estable durante varios meses de continua operación, es completamente regenerable, contando con una vida promedio de cerca de dos años.

El reactor opera a rangos convenientes que son: presión total de 10-50 atmosferas absolutas.- Temperaturas de 660-985°F, conversión molar hidrógeno/alimentación de 5-12:1. y concentración de - hidrógeno producido de 70-100% mol.

La efluente proveniente del reactor es enfriada por medio de un intercambiador (el mismo de la alimentación) y después enviada a un enfriador. los líquidos condensados, son eliminados en un separador, mientras que por la parte superior se alimenta hidrógeno parte del cual es purgado a la - atmosfera y el resto es recirculado a la corriente de alimentación por medio de una compresora, existe una pequeña cantidad de hidrógeno que se adiciona para mantener el nivel de pureza deseado en este.

Mientras que por otra parte, los líquidos - son llevados a un estabilizador, en donde se eliminan los hidrocarburos ligeros en forma de gases. - Los fondos de esta columna son tratados en una torre de arcillas convencional, y entonces se separa la corriente en benceno, tolueno y xilenos y una corriente de hidrocarburos C₉ en una serie de fraccionadores.

El tolueno es normalmente recirculado a la alimentación. Después de eliminar los hidrocarburos pesados finales, los hidrocarburos C_9 también pueden ser recirculados para incrementar la producción de benceno y xilenos respectivamente.

Datos obtenidos de una instalación comercial de este proceso indicaron que se tiene una selectividad por encima del 97% de teórico.

La economía del proceso está dada por la siguiente tabla:

Para la conversión molar de producto de $X/B=1$, con recirculación de hidrocarburos C_9 :

Alimentación:	
Tolueno	2200 lb
Hidrógeno (Make up)	9 lb
Productos	
Benceno	911 lb
Xilenos	1234 lb
C_{10}^+	22 lb
Gases	42 lb
Servicios requeridos por tonelada de alimentación:	
Electricidad	66 Kw/hr
Vapor	1.5 Ton
Agua de enfriamiento ($AT= 18^\circ F$)	2.6 Ton
Combustible	2.8×10^6 BTU

Mano de obra

1 hombre/cambio

* Inversión (para límite de batería de -
110,000 toneladas de tolueno fresco/año para planta
localizada en Japón) \$ 2 millones dollar.

Costo anual por consumo del catalizador
(varía según el tamaño de la planta)
\$ 80,000.00 dollar

* Sin incluir derechos y regalías por la
ingeniería.

Proceso Shell Bextol.- (Royal Dutch/Shell Laboratory Amsterdam,)

APLICACION.- Proceso para la hidrodealquilación catalítica de tolueno y cortes de reformer, ofreciendo bajos costos de inversión y bajos consumos de hidrógeno para poder competir con los procesos térmicos existentes.

CARGA.- Tolueno e hidrógeno de reformer.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- En una planta típica, según demuestra el diagrama de flujo, el tolueno no convertido y el hidrógeno no utilizado, son recirculadas. Después de haber sido calentada aproximadamente a 550°C la mezcla de hidrógeno - tolueno, es alimentada a la parte superior del reactor de dealquilación; después de un enfriamiento y un intercambio de calor, los productos de la reacción son alimentados a una planta lavadora de aceites, la cual, separa los gases, de una corriente rica en hidrógeno, la cual es recirculada; y una corriente pobre en hidrógeno, la cual es eliminada de la planta junto con los hidrocarburos ligeros producidos.

El tolueno que se obtiene a partir de la extracción de reformados puede ser utilizado generalmente como alimentación para este proceso. Aunque de esta manera, el tolueno empleado sea relativamente impuro, y aquellos compuestos que forman mezclas alopáticas durante la destilación, son separados y por lo tanto no estarán contenidas dentro de los produc-

tos de la reacción.

La destilación extractiva de los productos líquidos de la reacción, no es requerida después - del tratamiento de arcillas y fraccionamiento en - dos columnas convencionales, lograndose obtener el benceno de alto grado de nitración.

RENDIMIENTO. - La tabla 1 muestra un balance de materiales para una planta productora de 100 toneladas de benceno. Los datos se refieren al procesamiento de aromáticos extraídos de un reformado catalítico. El consumo total de hidrógeno es - aproximadamente de 2 moles por mol de benceno.

El rendimiento de benceno después de la - destilación es mayor al 90% de teórico. Los servicios requeridos son mostrados por la tabla 1, considerando que bombas y compresoras son manejadas - electricamente.

TABLA 1.- Balance de material para el proceso de hidrodealkilación Shell Bextol.

COMPONENTES	Alimentaciones			Productos
	TOLUENO FRESCO	GAS FRESCO	GAS DE DESPERDICIO	PRODUCTO LIQUIDO
	TONELADAS	TONELADAS	TONELADAS	TONELADAS
Hidrógeno		5.22	1.48	
Metano		1.37	27.31	
Etano		1.33	1.52	
Propano		0.57	1.15	
Butanos		0.30		
Pentanos y parafinas pesadas	0.63	0.90		
Benceno			0.87	100.00
Tolueno	116.56		8.31	
Aromáticos C ₈	7.10			
Aromáticos pesados				1.34
<i>Total</i>	<i>124.29</i>	<i>9.69</i>	<i>32.64</i>	<i>101.34</i>

TABLA 2.- Servicios y rendimientos -
proceso Shell Bextol.

Consumo total de hidrógeno	- - -	2.04 moles por mol de benceno.
Rendimiento de benceno	- - -	96.9% del teórico.
Rendimiento neto de benceno	- -	96.1% del teórico.
Consumo del catalizador	- - -	0.05 ton por 100 ton de benceno.
Consumo de arcilla	- - - - -	0.16 ton por 100 ton de benceno.

SERVICIOS:

Electricidad	- - - - -	21,200 Kw/hr por 100 ton de benceno
Combustible (fuel oil)	- - - - -	8.35 ton por 100 ton de benceno
Agua de enfriamiento	- - - - -	12.500 M ³ por 100 ton de benceno
Vapor (presión media)	- - - - -	80 ton por 100 ton de benceno.

ECONOMIA DEL PROCESO.- La tabla 3 muestra la distribución de costo de inversión para cada etapa del proceso Shell Bextol. Además se comprobó en este proceso que el precio del benceno - esta grandemente influenciado por el costo de operación del sistema de lavados de aceite y por las perdidas de benceno con el gas de desperdicio - (wastegas). El precio óptimo es alcanzado cuando-

Se logra un consumo total en una cantidad limitada mayor de 2 moles de hidrógeno por mol de benceno producido.

TABLA 3.- Distribución de la inversión para el proceso de hidrodealkilación Shell Bextol

	Sección del Reactor	Sección Fraccionadora
Reactor	11 %	
Sistema de lavado de aceite y gas de recirculación	12 %	
Cambiadores de calor y precalentadores	17 %	6 %
Columnas		6 %
Construcción, tuberías y estructuración	21 %	9 %
Equipos (instrumentos)	2 %	4 %
Varios *	6 %	6 %
TOTAL	69 %	31 %

* Incluyendo tratador de arcillas.

I. 9.-

Proceso Pyrotol.- (Houdry Process And Chemical -
Co. División Of. Air Products
And Chemicals Inc.)

APLICACION.- Para producir benceno de -
alta pureza a partir del diproleno.

CARGA.- Gasolinas de pirólisis.

PRODUCTO.- Benceno de alta pureza con un
contenido menor de 0.5 ppm de tiofeno y con punto-
de solidificación de 5.4°C.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- La alimenta -
ción diproleno (que es un sub-producto de las gaso
linas de pirólisis) es cargada a un sistema de pre
fraccionamiento el cual, eliminará hidrocarburos -
C₅ y ligeros además de los C₉+ y pesados. Los hidro
carburos restantes C₆ - C₈ concentrados (BTX) son
entonces alimentados a un vaporizador, en donde -
son combinados con gas hidrógeno caliente y gas de
recirculación para ser vaporizados; la eliminación
de hidrocarburos C₅, ligeros, C₉+ y pesados se rea
liza con el fin de mantener un consumo del hidróge
no estable dentro de límites económicos razonables.
Una pequeña cantidad de líquido es eliminada por -
los fondos del vaporizador y recirculada a la sec
ción de prefraccionamiento (Los fondos estan cons
tituidos de polimeros y BTX). La efluente de la -
parte superior es mezclada con gas de recirculación
adicional y enviada directamente a un reactor pre
tratador catalítico.

las diolefinas, ciclo-diolefinas y estirenos son - hidrogenados y convertidos a compuestos con menor - probabilidad de polimerizarse o formar coke.

La efluente de pretratador es calentada y llevada al reactor pyrotol en donde la desulfuración, hidrocracking de no aromáticos, e hidrodealkilación de tolueno y alquilbencenos a benceno se efectua. La efluente de este reactor, es enfriada y llevada a una batería de flasheo, el líquido proveniente de esta sección es estabilizado y pasado a un tratador de arcilla, ántes de ser efectuada la destilación del benceno; el tolueno y xilenos no convertidos, son recirculados a los reactores pyrotol.

INSTALACIONES COMERCIALES.- Cuatro plantas hasta la fecha estan en funcionamiento y otras cinco listas para arrancar. La capacidad de estas plantas varia entre 14 y 15 millones de galones/año alimentados.

RENDIMIENTOS.- El consumo de hidrógeno y el rendimiento de aromáticos dependerá básicamente de la concentración de aromáticos en la carga de alimentación. Un balance de materiales típico se muestra a continuación:

Componentes	Carga Diproleno	Alim. fresca Pyrotol	Gas H ₂ Make up	Producto Benceno
H ₂	---	--	88.3	--
C ₁ a C ₄	---	--	11.7	--
C ₅ 'S	7.1	0.2	--	--
Benceno	48.3	54.3	--	99.92
Ciclohexano	2.4	2.7	--	--
Otros C ₆ 'S	---	--	--	--
Tolueno	16.2	18.5	--	0.08
Otros C ₇ 'S	8.7	9.8	--	--
Etilbencenos	1.8	2.0	--	--
Xilenos	9.2	10.1	--	--
Otros C ₈ 'S				
a 151°C	2.0	2.3	--	--
151°C a 217°C	3.4	0.1	--	--
Más pesados de 217°C	0.9		--	--
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00
Lb/lb Materia prima de carga	1.00	0.8797	0.0268	0.6804

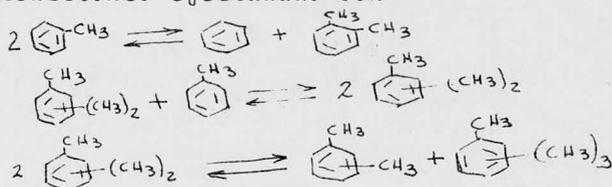
ECONOMIA DEL PROCESO.- La inversión varía con la alimentación, pero basados en una planta para producir 20 millones de galones por año y en base al balance de materia señalado se requiere una inversión de: \$1,590.00 / bpsd.

Servicios requeridos por bbl de alimentación:

Electricidad, Kw/hr	- - - - -	9.2
Combustible, MM/BTU	- - - - -	0.4
Agua de enfriamiento, gal	- - - - -	19.0
Vapor, lbs	- - - - -	16.0
Condensados, gal	- - - - -	0.04

Proceso Toyo Rayon.- (Toyo Rayon Co., Ltd.)

APLICACION.- Es un proceso que efectua-
la transalkilación de alquilaromáticos - típicamen-
te tolueno y/o aromáticos C₉ - particularmente tri-
metilbenceno para producir benceno y xilenos. Las-
reacciones efectuadas son:



DESCRIPCION DEL PROCESO.- Basandonos en-
el diagrama de flujo de transalkilación de tolueno,
tenemos que se utiliza un simple reactor adiabático
de lecho fijo, el sistema catalizador permite -
una alta conversión por paso debido a su gran esta-
bilidad activa, es totalmente regenerable y se com-
prueba que tiene una vida media de 18 meses de ope-
ración continua.

Con una operación optimizada se llega a -
una selectividad del 97% del teórico, lo cual fácil-
mente se logra con un consumo máximo de hidrógeno-
de 4 kg./1,000 Kg de alimentación fresca (ó sea de
230 Ft³/bbl std.

Las principales características del proceso
son:

- 1) El producto de conversión molar de xile

nos a benceno se puede ajustar de 0.7 a 10 según sea la composición de la carga alimentada.

2) Las condiciones de operación son mucho más benignas que en cualquier otro proceso convencional de hidrodealkilación.

3) Las inversiones y servicios son de bajo costo.

4) El consumo de hidrógeno es muy bajo.

5) Los productos se obtienen esencialmente libres de no aromáticos.

INSTALACIONES COMERCIALES.- La primera planta comercial se acabó de construir en 1971 en Japón con una capacidad anual de diseño de 70,000 toneladas métricas de alimentación fresca de tolueno.

ECONOMIA DEL PROCESO.- 100,000 toneladas métricas/año de alimentación fresca tolueno, necesitan una inversión de \$ 2×10^6 (U.S.) para instalarla en Japón, sin tomar en consideración gastos de derecho y regalías por ingeniería.

La relación X/B = 1.0 con recirculación de hidrocarburos C_9 por cada mil Kg. de tolueno alimentado

ALIMENTACION.-

Tolueno - - - - - 1000 Kg
Hidrógeno fresco - - - - 4 Kg

PRODUCTOS.-

Benceno - - - - - 414 Kg
Xilenos - - - - - 561 Kg
C₁₀+ - - - - - 10 Kg
Gases - - - - - 19 Kg

SERVICIOS/TON. METRICA DE ALIMENTACION.-

Energía Electrica - - - - 73 Kw/hr
Vapor - - - - 1.5 Ton.
Agua de enfriamiento
(AT=10°C) - - - - 2.6 Ton.
Combustible -- - - 0.7X10⁶Kcal
Mano de obra - - - - 1 hombre/cambio
Costo del catalizador: Aprox. \$80,000/año (U.S.)

Proceso Extracción con Sulfolano.- (Universal Oil Products Co.- desarrollado originalmente por el grupo Royal Dutch/-Shell)

APLICACION.- Extracción de aromáticos de alta pureza a partir de reformados catalíticos ó fracciones de las corridas para obtener productos para el mejoramiento del octanaje de combustibles para motor, obteniendose aromáticos de gran pureza y óptimo grado de nitración ó bien, aromáticos con centrados con alto número de octano para el mezcla de de gasolinas. Alternativamente y a veces consecu tivamente, el proceso es empleado para la fabrica ción de refinados aromáticos de baja calidad utili zados como solventes especiales, componentes para combustible de Jett, y para dar altos puntos de humeo a las kerosinas.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- El sulfolano, como solvente en la extracción de aromáticos, posee una alta y favorable combinación de fuerzas de sol vente y selectividad, todo esto hace que, unido a sus propiedades físicas tales como su alta densidad, baja capacidad de calor y alto punto de ebullición, son lo suficientemente capaces para permitir una simple separación de este por la extracción.

La alimentación de la planta es cargada a un extractor a contra-corriente con los componentes aromáticos y el sulfolano. El solvente rico en aromáticos- que sale del extractor, es cargado entonces a un separador extractivo y después es sometido a un intercambio de calor con el solvente ya extraído. Los vapores separados, son condensados y colectados en un separador, del cual son recirculados los hidrocarburos al extractor para una re-recuperación de aromáticos contenidos dentro de ellos. Los fondos de la columna de separación extractiva son llevados entonces a una columna de recuperación, la cual, producirá el extracto aromático libre de solvente, el cual se obtiene por la parte superior de esta columna y es recirculado al sistema. El concentrado aromático es enfriado y cargado al lavador de refinados, en donde agua proveniente del acumulador extractivo elimina cualquier residuo de solvente que vaya disuelto en el concentrado de aromáticos y entonces, es llevado a almacenamiento. La solución de agua con solvente obtenida en esta etapa es cargada a la columna de recuperación.

RENDIMIENTO.- La calidad puede variar por un adecuado diseño de servicios requeridos para el producto.

Típicos resultados obtenidos en una extracción con sulfolano en una planta de reformado catalítico en Texas, teniendo una encuesta ó clasificación normal de octano de 99.5 a 3 cc TEL son:

	<u>% en peso</u>	<u>Con 3 ccTEL/gal</u>	
	<u>Carga</u>	<u>Grado de octanaje</u>	
		<u>Investigación Motor</u>	
Carga de reformado	100.00	99.5	90.0
Extracto	65.7	110.4	100.0
Refinado	34.3	75.4	76.1

INSTALACIONES COMERCIALES .- Existen hasta la fecha mas de 45 plantas en todo el mundo y; otras bajo diseño o construcción con un rango de - capacidades que fluctuan alrededor de los 45,000 - bpd de alimentación .

Proceso Extracción de - (Instituto Francés del
Aromáticos con un DMSO petroleo.)

APLICACION.- Producción de hidrocarburos
aromáticos de alta pureza (benceno), tolueno, xile-
nos y aromáticos más pesados) con un nuevo solvente
de bajo costo llamado (dimetil sulfoxido-DMSO-efec-
tuandose completamente a temperatura ambiente; tam-
bién puede efectuarse una desaromatización de gaso-
linas y kerosina.]

CARGA.- Reformado catalítico, vapores de
crackings de gasolinas o directamente gasolinas ó -
kerosinas.

PRODUCTOS.- Aromáticos para uso petroquí-
mico ó para mezclados de combustibles de motor. El-
benceno obtenido por este procedimiento tiene un -
punto de solidificación de 5.5°C. Los xilenos son -
de una pureza excepcional. Los aromáticos obtenidos-
libres de solvente, son de gran calidad comercial.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- El proceso es-
ta basado en el uso de un solvente muy efectivo lla-
mado dimetil sulfoxido (DMSO). El diagrama de flujo
del proceso es algo diferente en cualquier otro ti-
po de proceso basado en extracción líquido - líqui-
do.

En el primer extractor la alimentación fres-
ca de hidrocarburos es sometida a un contacto a --

contracorriente DMSO conteniendo cerca del 9% de agua, con el fin de obtener aromáticos de alta pureza, es necesario también introducir a reflujo una mezcla consistente de aromáticos y parafinas, estas parafinas deberán ser fácilmente separadas de los aromáticos por destilación, además de que sean cambiadas en un reflujo aromático y un lavado de olefinas. La fase extraída de este primer reactor rica en aromáticos, es obtenida por los fondos de este reactor y es tratada a contracorriente en un segundo reactor, donde los aromáticos son reextraídos y el DMSO regenerado con un lavado a contra corriente con un solvente parafínico.

La extracción y reextracción se efectúan a temperatura ambiente en torres extractoras equivalentes a 10 - 12 etapas teóricas. Los aromáticos son separados del solvente parafínico en una columna de destilación, el solvente es recirculado y los aromáticos son enviados al fraccionador BTX.

RENDIMIENTO. - Benceno de alta pureza puede ser recuperado de los diferentes tipos de alimentación mencionados anteriormente, obteniendo se benceno con un punto de solidificación un poco mayor a 5.4°C. Por ejemplo, la extracción de aromáticos a partir de una carga de reformado catalítico presenta las siguientes propiedades:

	Reformado % Conc.	Extracto % Pureza
Benceno	10	99.9
Tolueno	27	98.5
Xilenos	18	95.0

Modificaciones al diseño permiten recuperar xileno con un 98% de pureza.

ECONOMIA DEL PROCESO. - Dependerá de la naturaleza de la alimentación, en el caso de una carga de reformado catalítico, comunmente su contenido en peso de aromáticos es:

Benceno	6 %
Tolueno	20 %
Aromáticos C ₈	22 %
Aromáticos C ₉₊	5 %
No aromáticos	47 %

En este tipo de alimentación es posible recuperar el 99.5% en peso de benceno, 98% de tolueno, 85% de aromáticos C₈ y cerca del 50% de aromáticos pesados con el siguiente consumo de servicios (por tonelada métrica de aromáticos extraídos, incluyendo además el fraccionador BTX):

Energía Eléctrica	- - - - -	11.3 Kw/hr
Combustible	- - - - -	550 Th
Vapor	- - - - -	0.83 Ton
Agua de Enfriamiento	- - -	60 m ³

Proceso MHC.- (Mitsubishi Petrochemical Co.Ltd.)

APLICACION .- Hidrodealkilación térmica para la producción de benceno a partir de alquilaromáticos ó bien, una mezcla de alquilaromáticos y no aromáticos .

CARGA.- (Alquilaromáticos puros tales - como: tolueno, xilenos, alquilaromáticos C_9 , ó una mezcla de alquilaromáticos y no aromáticos como los de reformados catalíticos, gasolinas de pirólisis hidrogenadas,) todas estas procedentes de fuentes de petróleo, ó bien alquilbencenos fraccionados del alquitrón.

PRODUCTOS .- La pureza del producto benceno varía generalmente del 99.95 al 99.99 % en peso, lo cual sobrepasa fácilmente todas las especificaciones para el grado de nitración ASTM, ó el JIS (Japan Industrial Standards) K2430-1959.

DESCRIPCION DEL PROCESO .- El proceso MHC es una hidrodealkilación térmica desarrollada conjuntamente por la Mitsubishi Petrochemical y la Chiyoda Chemical Engineering y la Construction Company Ltd., y se caracteriza por las siguientes cualidades :

- a) Por la facilidad que presenta para procesar alimentaciones cuyo contenido está sobre el 30% en peso de no aromáticos

lo cual permite la eliminación de una etapa convencional como lo es la extracción de aromáticos.

- b) Altísima pureza del producto benceno (99.95 al 99.99% mol), así mismo presenta una gran selectividad en el proceso (arriba del 97% del valor teórico).
- c) Reduce enormemente los requerimientos de hidrógeno de complemento ya que no necesita tener una alta pureza.
- d) Ofrece largos y continuos períodos de operación sin necesidad de paro por regeneración del catalizador ó eliminación del coke.
- e) Fácil de operación y bajo costo de mantenimiento.

La alimentación fresca, alkilaromáticos no convertidos provenientes de los fondos de la columna de benceno, aromáticos condensados provenientes de la parte superior de la columna de vacío, hidrógeno de complemento y de recirculación, son precalentados a una presión específica en un tren de cambiadores de calor con la corriente efluente del reactor. La corriente vaporizada de hidrocarburos-hidrógeno es calentada a la temperatura requerida en un calentador de carga para el reactor, y el hidrocracking de no aromáticos y la hidrodealkilación de alkilaromáticos son terminadas en el reactor MHC. Para efectuar la conversión deseada se considera que el diseño del reactor viene a ser la parte más importante de este proceso, ya que la reacción es altamente exotérmica, y debido a este-

reactor no es necesario introducir benceno de re -
circulación y/o un apagado intermedio para el con-
trol de temperaturas. El calor de la efluente del
reactor es recuperado con el fin de generar modera-
das corrientes de vapor a presión en un reboiler. -

Este producto benceno, es obtenido por la -
parte superior de la columna de benceno después de
haber pasado por un tratamiento convencional a tra-
ves de un estabilizador y un tratador de arcillas.
El empleo de una unidad de recuperación de aromáti-
cos y una unidad generadora de hidrógeno son más -
bien un problema económico de la compañía que lo -
desea utilizar.

La Chiyoda integró estos servicios a la uni-
dad, para obtener las condiciones óptimas en econo-
mía, debido a las condiciones del lugar donde se -
instaló la planta.

INSTALACIONES COMERCIALES. - La primera -
planta comercial, se acabó de construir en 1968 con
una capacidad de 90,000 toneladas/año de benceno -
producido, en Yokkaichi, Japón.

RENDIMIENTO. - La selectividad del proceso
varía entre el 97 - 99 % del valor teórico. El ben-
ceno producido, tiene una pureza del 99.96% en peso
a partir de cualquier tipo de alimentación mencio-
nada en la siguiente tabla se muestran los datos -
analíticos de una alimentación típica para proce-
sarla en una unidad MHC.

	Método de prueba	Alimenta ción 1	Alimenta ción 2
Gravedad específica (15/15°C)	ASTM:D-1298	0.8275	0.8330
Color lavado			
ácido APHA	ASTM:D- 848	60	60
Acidez	ASTM:D- 847	Indicios	Indicios
Índice de bromo	UOP: 304	175	175
Valor de dienos	UOP: 326	0.5	0.5
Total de sulfuros en ppm	- - - - -	1	1
Rango de destilación °C	ASTM:D- 850		
IBP	- - - - -	71.5	79.0
5 %	- - - - -	81.5	91.0
10 %	- - - - -	84.0	92.0
50 %	- - - - -	94.5	101.0
90 %	- - - - -	107.0	109.0
95 %	- - - - -	108.5	109.0
EP	- - - - -	110.0	117.5
Total de volumen			
Destilado %	- - - - -	98.5	98.5
Composición por % en peso			
Aromáticos		76.1	70.6
Benceno		24.0	15.4
Tolueno		43.1	55.2
Parafinas		17.3	16.7
Naftenos		15.6	12.7
Olefinas		Indicios	Indicios
TOTAL		100.0	100.0
Pureza de benceno % en peso obtenido		99.9992	99.9999

ECONOMIA DEL PROCESO . _ Debido a que la economía del proceso cambia por la amplia variedad - en la composición de las alimentaciones, el hidrógeno suministrado, el costo de la alimentación, gases de desperdicio y materiales pesados de deshecho.

Una de las ventajas más significativas del proceso MHC, es la habilidad que tiene para elaborar - productos de muy alta calidad con gran selectividad de alimentaciones a bajo costo, como lo hace cuando procesa corrientes de reformado catalítico, gasolinas de pirolisis hidrógenadas, aceites crudos, etc; los cuales generalmente tienen un costo que varía - de 6 - 10 Cen/gal (US) mientras que el de benceno producido varía entre 20- 22 cen/gal (US).

Otro factor importante seguido del costo de la alimentación, es el costo de la fuente creadora de hidrógeno, de la cual depende en gran parte el éxito del proceso. Resulta verdaderamente difícil generalizar o cuantificar su parte dentro de la economía del proceso, sin embargo, la pequeña cantidad de hidrógeno consumida y su bajo costo hacen de este proceso uno de los más económicos en el mercado internacional.

I. 14.-

PROCESO SUN OIL .- (Sun Oil Co.)

APLICACION.- Es un proceso de hidrodealkilación térmica para la fabricación de benceno y naftaleno.

CARGA. - Alimentación de ciclos catalíticos pesados de reformados y tolueno de alto grado de nitración.

DESCRIPCION DEL PROCESO . - Este proceso para la hidrodealkilación aromática esta considerado como único, ya que puede procesar cargas de ciclos catalíticos como materia prima para la fabricación del naftaleno. Una fracción aromática altamente purificada conteniendo mono y dimetil naftaleno es concentrada en la alimentación mezclada con aromáticos de recuperación . La etapa de demetilación del proceso es igualmente adaptable a este concentrado de aromáticos ó a pesados de reformados ó al tolueno. La etapa de concentración de aromáticos produce diesel de gran calidad, el cual es obtenido como sub-producto del proceso cuando se emplean cargas de ciclos catalíticos en alimentación. El proceso no requiere necesariamente el uso de un catalizador.

La presencia de azufre, nitrogeno, olefinas y diolefinas en los pesados de reformados y en las cargas de ciclos catalíticos que se emplean como alimentaciones, no se consideran un gran problema.-

En la alimentación de pesados de reformados es - - deseable que contengan un 98% en peso de aromáti - cos no existiendo un rango definido aprovechable - para cuando se emplean cargas de ciclos catalíti - cos pero sí es necesaria una alta concentración de aromáticos, lo más aprovechable es una alimenta - ción que contenga 14.5% de aromáticos dicíclicos - en peso, y/o el 49% en volumen total de insatura - dos.

INVERSIONES Y COSTOS.- Para producir ben - ceno a partir de tolueno ver la tabla 1:

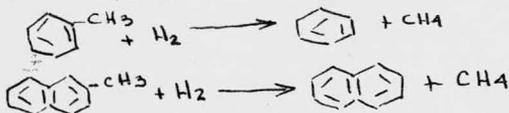
Tabla 1: 1,000 bpd de alimentación:

Inversión en millones - - - -	\$ 1.2 (U.S.)
Servicios requeridos	
Energía eléctrica Kw/hr	255
Combustible, BTU/hr	10X10 ⁶
Vapor lb/hr	21,000
Agua de enfriamiento gal/min	1,700
Productos químicos U.S.\$/mo	350
Naftaleno 50 millones de lb/año	

Proceso HDA.- (Hydrocarbon Research Inc; Atlantic Refining Co.)

APLICACION.- Son procesos para la hidrodealkilación de tolueno u otros alquilaromáticos, - y/o mezcla de alquilaromáticos y no aromáticos para producir benceno y/o naftaleno. El proceso puede ser catalítico o térmico y utilizar hidrógeno o un gas rico en hidrógeno. El benceno es producido normalmente a partir de tolueno o una mezcla de tolueno y xilenos. el producto benceno es de altísima pureza con un grado de nitración ASTM generalmente de 99.95 a 99.99% en peso.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- El proceso involucra la hidrodealkilación de alquilaromáticos para producir aromáticos sencillos y gases. Empleando tolueno o metilnaftaleno como alimentaciones se efectúan las siguientes reacciones:



El diagrama de flujo mostrado en el apéndice es para la producción de benceno a partir de tolueno. Es sumamente sencillo y no hace distinciones entre un proceso catalítico y un proceso térmico.-

Hidrógeno de complemento y de recirculación, después de haber pasado por una compresora para llevarlos a la presión de operación, son mezclados con la mezcla de alquilbencenos - tolueno fresco y de recirculación. Esta alimentación que es mezcla-

da y precalentada en unos intercambiadores con la efluente del reactor, es llevada a un calentador para alcanzar la temperatura de reacción. Algunas reacciones que se efectúan dentro de este sistema requieren una inyección de apagado para lograr un eficiente control de la temperatura de reacción -- (bastante exotérmica)

La efluente del reactor es sometida a un intercambio de calor con la alimentación, siendo de esta manera enfriada y enviada a un separador. en el estabilizador, el hidrógeno que no entro en la reacción es llevado junto con otros gases al sistema combustible de la planta.

El producto separado, es enviado a una torre estabilizadora en donde se desechan los gases y el producto es separado por una purificación exhaustiva. Adicionalmente se efectúa una destilación y en algunos casos se usan tratadores de arcillas. Los fondos de la columna final de destilación son recirculados al sistema de reacción para que se combinen con la alimentación fresca, estos fondos consisten principalmente de tolueno en el caso descrito y también de difenilos. En algunos casos existe una etapa de eliminación de alquitranes en una de las columnas finales de destilación.

El hidrógeno puede obtenerse de los gases de reformados o puede ser elaborado en una planta de hidrógeno separada de la unidad de hidrodealkilación. En algunos procesos de hidrodealkilación termica, emplean el efluente caliente del reactor para producir vapor para el proceso.

Otros procesos de hidrodealkilación térmica presentan la ventaja de procesar alimentaciones que contengan aproximadamente el 30% en peso de no aromáticos directamente, lo cual viene a dar la innovación de eliminar una etapa convencional de extracción de aromáticos. Otros procesos se caracterizan por el bajo requerimiento de hidrógeno de complemento ya que puede ser de no muy alta pureza. Los procesos térmicos, también se caracterizan por los largos y continuos períodos de operación sin que exista la necesidad de parar la planta para regenerar algún catalizador ó para eliminar coke.

Ambos procesos, térmico y catalítico presentan una gran demanda en el mercado internacional por su facilidad de operación y por el bajo costo de mantenimiento.

En los procesos de hidrodealkilación catalítica, el catalizador empleado, es generalmente cilíndrico - rugoso y resistente al envenenamiento. Ocasionalmente requiera una regeneración acompañada por la eliminación de coke, utilizando un gas inerte precalentado conteniendo cantidades específicas y controladas de aire.

La vida del catalizador en operaciones comerciales generalmente es de cuatro años, durante estos largos períodos de operación, la actividad y selectividad del catalizador pueden mantenerse constantes con regeneraciones poco frecuentes.

CONDICIONES DE OPERACION. - La condiciones usuales abarcan un rango de 1,100 a 1,400 °F y

presiones de 500 a 1,000 psig.

RENDIMIENTO.- Las operaciones comerciales alcanzan un 99% del teórico en la conversión de tolueno a benceno. En lugares donde las alimentaciones no son muy puras, estos rendimientos se verán reducidos tanto, como precursores suyos existan en la carga de alimentación.

El producto benceno, tiene un color de lava do ácido de 1⁻, índice de bromo menor de 1, punto de solidificación de 5.4°C y contenido de tiofeno y sulfuros menor de 0.1 ppm.

ECONOMIA DEL PROCESO.- Cuando de efectua la hidrodealkilación del tolueno para producir benceno, la economía puede ser aproximada debido al usual manejo de un mismo arranque aprovechando costos y servicios convenientes de la materia prima y su conversión.

Los costos requeridos para justificar la instalación de una planta localizada en el Golfo de los Estados Unidos para producir 15×10^6 galones/año de benceno son:

Inversión (Límite de baterías	\$ 1.5 millones (U.S.)
Inversión por localización de la Planta (Generalmente 1/3 de L.B.)	0.5
Capital total	\$ 2.0 millones
Costos directos de operación	2.3 C/galón
Rentabilidad	
20% antes de impuestos	
Gastos por venta y administración	1 C/galón

El efecto del valor de tolueno sobre los pre -
 cios de venta requeridos pueden representarse en -
 la siguiente tabla:

Costos Específicos	Centavos / galón				
Valor del Tolueno	14	15	16	17	18 ✓
Costo Materia Prima de Benceno	17.5	18.8	20.0	21.2	22.5 ✓
Costos directos de operación	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
subtotal (sin costos de recep- ción)	19.8	21.1	22.3	23.5	24.8
Depreciación al 10% (L.B. de planta)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Subtotal (sin costo de paros parciales)	20.8	22.1	23.3	24.5	25.8
Rentabilidad al 20%	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
Subtotal (sin % sobre ventas y administración)	23.5	24.8	26.0	27.2	28.5
Cargos por venta y admon.	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
GRAN TOTAL	24.5	25.8	27.0	28.2	29.5

Según se ha mostrado, el valor del hidrógeno es dos y medio veces más del valor del combustible; sin embargo, algunas refinerías lo consiguen a valor de combustible, lo cual hace decrecer notablemente el valor del benceno hasta en 0.8 c/galón.

Los precios de venta representados por el -
 grán total representan los valores requeridos para
 justificar la instalación de una planta de hidro -
 dealquilación térmica ó catalítica.

Proceso Formex.- (Snam Progetti - Milán Italia)

APLICACION.- Se emplea para procesar - cualquier alimentación - (proveniente de reforma - dos catalíticos ó cracking) - si se encuentran presentes en la alimentación solamente benceno y xilenos ó deriviados pesados ó naftalenos; para recuperarlos, se modifican algunos pasos del proceso Formex.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- El diagrama - de flujo muestra una unidad para la recuperación - convencional de benceno, tolueno y xilenos (BTX).- La alimentación entra al extractor liquido-liquido más ó menos a la mitad de la columna, la cual funciona a presión atmosférica y temperatura de 40°C. La parte superior de la columna, por arriba de la entrada de la alimentación, es la que determina la recuperación de aromáticos y la separación de estos hidrocarburos con una mínima pérdida. El refinado saturado con el extractante (solvente) es lavado con agua en el segundo extractor liquido-liquido para la recuperación del solvente.

En la parte inferior del primer extractor, abajo de la entrada de alimentación, la mezcla de solvente - aromáticos- contiene una cierta cantidad de hidrocarburos parafinicos, los cuales son lavados a contracorriente del separador de extracción. Estos fondos del lavado son eliminados ya que contienen hidrocarburos parafinicos pesados; debido, a que con esta medida se aumenta la pureza de los -

productos.

Otro factor que influye en la pureza de los aromáticos recuperados es que los componentes de alto punto de ebullición obtenidos en el extractor sean condensados por separado y recirculados a la carga. Lo cual, reditua una separación más efectiva de los componentes nafténicos de alto punto de ebullición, los cuales son concentrados en esta corriente debido a su gran afinidad para con el solvente.

El producto obtenido por la parte superior del separador por extracción, consiste de una mezcla de benceno y no aromáticos. En esta columna, la relativa volatilidad de los aromáticos y no aromáticos es una función de la temperatura y de la concentración. Los fondos del separador por extracción, son entonces llevados hacia una columna de recuperación extractiva, en la cual, se separan los aromáticos del solvente, la carga es alimentada en la sección media de esta columna y una parte del agua condensada en el destilado se utiliza para reflujo con el fin de mantener un nivel constante de la relación solvente - aromáticos -. Los fondos que contienen básicamente al solvente son obtenidos a una temperatura muy alta debido a las condiciones del proceso, la cual se utiliza para recuperar calor en forma de calor sensible. La primera recuperación es por vaporización del agua condensada en el destilado y el vapor generado es inyectado dentro de los fondos de la columna.

Además, la recuperación se efectúa con un intercambio de calor del extracto líquido al sepa-

rador por extracción. Después de un enfriamiento -
previo, el solvente es recirculada a la parte supe-
rior del extractor. El agua contenida en el solven-
te, permite la fácil separación de los aromáticos-
en la columna de recuperación por extracción a pre-
sión atmosférica y temperatura aproximadamente --
igual a la del solvente.

RENDIMIENTO.- El solvente utilizado es la
n-formilmorfolina (NFM). Debido a que el NFM da -
puntos de ebullición mucho más altos que los del -
benceno; este y el tolueno pueden ser recuperados-
en una sola unidad de destilación extractiva. Con
este simple proceso, se puede recuperar tolueno -
con un 98% de pureza, que puede ser empleado como
materia prima para los procesos de alquilación para
producir benceno con un 96-99% de pureza.

Los resultados de una planta en operación -
han sido sumariados en la tabla 1 que representa-
la recuperación de benceno y tolueno a partir de -
una fracción de reformado.

TABLA + 1.-

Alimentación	65t/hr.
Composición:	
Benceno	9% b.w.
Tolueno	25% b.w.
No aromáticos	66% b.w.
Rendimientos:	
Benceno	98.9%
Tolueno	93.6%
Pureza:	
Benceno	99.98% en peso- con punto de so- lidificación de

5.52°C y conte
nido de no aro
máticos menor-
de 150 ppm.

Tolueno 99.97% en peso
Relación: Solvente / Alimentación . . . 3
Adicional a destilación extractiva 0.5
Servicios por tonelada de aromáticos:

CALOR 660 Mcal
ENERGIA ELECTRICA 47 Kwatt/hr
AGUA DE ENFRIAMIENTO 40 m³
SOLVENTE 160 gr.

Proceso Arosat. - ^{NO} (The Lummus Co.)

APLICACION. - Hidrogenación catalítica de benceno para producir ciclohexano de alta pureza.

CARGA. - Benceno y gas rico en hidrógeno.

DESCRIPCION DEL PROCESO. - Benceno fresco es mezclado con ciclohexano de recirculación y es alimentado al sistema reactor. En donde se efectúa la conversión esencialmente estequiométrica de benceno a ciclohexano con un mínimo de producción de isómeros indeseables.

Una pequeña cantidad de calor de la reacción es recuperado para producir vapor de baja presión. - El producto ciclohexano es estabilizado para eliminar los hidrocarburos ligeros gaseosos disueltos -- que son introducidos al sistema junto con el hidrógeno de complemento, entonces es enfriado y enviado a almacenamiento.

Una purga de gas se efectúa en el sistema reactor para regular la formación de inertes que también son introducidos al sistema junto con el hidrógeno complemento (make up).

Los parámetros bajo los cuales se diseña la unidad pueden ser seleccionados de un rango muy amplio con el fin de obtener las ventajas máximas de operación acondicionadas a una refinería o a un complejo petroquímico con el fin de minimizar el

costo de producción y de carga de alimentación para la producción de ciclohexano de alta pureza.

ESPECIFICACIONES.- El benceno utilizado - tiene las siguientes características: IBP. 79.9°C - punto de solidificación de 5.44°C contenido de tiofeno menor de 1 ppm.

El hidrógeno de complemento: contenido de sulfuros menor de 1 ppm; contenidos de cloro menor de 1 ppm; contenido de monóxido de carbono menor de 4 ppm; contenido de dióxido de carbono menor de 8 ppm.

PRODUCTO.- Ciclohexano de alta pureza IBP 80.6°C , punto de solidificación 6.34°C , contenido de benceno menor de 50 ppm.

ECONOMIA DEL PROCESO.- Una unidad para producir 2,424 b/día requiere una inversión aproximada de (U.S.) \$ 285.00/bpsd de capacidad del producto. Lo que incluye un compresor para el gas rico en hidrógeno con pureza del 90% y 300 psia de presión.

SERVICIOS REQUERIDOS.- Por bbl de producto:

Vapor a 50 psig	lbs (158) variable
Agua de enfriamiento ($T=25^{\circ}\text{C}$) ...	550 galones
Energía Eléctrica	5.4 Kw/hora
Hidrógeno (90%)	4272 ft^3
Combustible	1000 BTU variable

Proceso Hydrar.- (Universal Oil Products Co.)

APLICACION.- Es un proceso para la hidrogenación catalítica de benceno para producir ciclohexano de alta pureza. También es empleado para la conversión de tolueno y aromáticos pesados a sus respectivas cicloparafinas.

CARGA.- Benceno y gas rico en hidrógeno.

PRODUCTO.- La pureza de ciclohexano producido esta en función de la pureza del benceno alimentado. Si el benceno tiene una pureza del 99.8%, como es el que produce una unidad UDEX de extracción de benceno; el ciclohexano obtenido tendrá un punto de solidificación de 6.0°C lo que indica una pureza excepcional.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- Benceno de alimentación, ciclohexano de recirculación e hidrógeno fresco y de recirculación son llevados a la temperatura de reacción y son cargados al reactor. La conversión de benceno a ciclohexano es estequiométrica. La efluente del reactor después de haber sido sometida a un intercambio de calor con la alimentación es cargada a un separador del cual se desprende un gas que es recirculado al reactor, eliminandose una parte de este gas.

Una pequeña parte de ciclohexano obtenido en el separador es recirculado al reactor para facilitar el control de la temperatura de reacción. El

producto ciclohexano pasa entonces a una batería de flasheo y después es estabilizado con el fin de eliminar los hidrocarburos ligeros.

CONDICIONES DE OPERACION.- Son bastante-moderadas lo que permite el uso de equipo convencional a través de toda la planta.

RENDIMIENTO.- Se obtiene un rendimiento-esencialmente estequiométrico neto de benceno a ciclohexano.

No

Proceso Houdry.- (Houdry Process And Chemical-Co. división of Air Products and Chemical Inc.)

APLICACION.- Es un proceso empleado para la hidrogenación catalítica de benceno para producir ciclohexano de alta pureza.

CARGA.- Beneceno y gas hidrógeno.

PRODUCTO.- La calidad del producto esta en función de la calidad del benceno que se emplea como materia prima. Cuando es procesado benceno con un punto de solidificación de 5.4°C se obtiene - - ciclohexano con punto de solidificación de 6.4°C - después de ser estabilizado el producto la pureza - del ciclohexano es de 99.94% en peso.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- El benceno alimentado es combinado con hidrógeno de complemento y con gases de recirculación siendo calentados a la temperatura de la reacción a través de un intercambiador de calor con la efluente del reactor.

El calor de la reacción que es fuertemente exotérmica es controlado y parte eliminado por un intercambio de calor a la alimentación y corrientes de recirculación.

El efluente proveniente del último reactor es enfriado por un intercambiador de calor incluyen do agua ó aire enfriado por un condensador; subse -

cuentemente la efluente total enfriada es pasada a una batería de flasheo a presión. El exceso de hidrógeno es recirculado al reactor con el fin de minimizar los requerimientos para el hidrógeno de complemento o fresco que se utiliza. El ciclohexano producido es aún más purificado ya que se eliminan los gases ligeros en una columna purificadora y después enviado a almacenamiento. El consumo de hidrógeno es esencialmente estequiométrico, ya que por lo general se evitan las pérdidas de este.

RENDIMIENTO.- La transformación de benceno a ciclohexano es esencialmente estequiométrica.

ECONOMIA DEL PROCESO.- Una planta para producir 15 toneladas por hora de producto ciclohexano requiere un inversión de \$700,000.00 U.S. incluyendo el costo del catalizador. No se incluyen los costos por una planta de producción de hidrógeno.

SERVICIOS REQUERIDOS:

Vapor lb/hr	6400
Energía eléctrica kw/hr	1,080
Agua de enfriamiento gpm	2,940

Proceso Haines.- (Haines And Associates)

APLICACION.- Es un proceso empleado para la hidrogenación catalítica de benceno para producir ciclohexano de alta pureza. Variaciones en el proceso pueden ser introducidas con el fin de convertir tolueno y aromáticos pesados a sus respectivas cicloparafinas y para la separación de aromáticos del hexano y heptano.

CARGA.- Benceno de alta pureza que puede contener pequeñas cantidades de compuestos sulfurados y gas rico en hidrógeno.

PRODUCTO.- Ciclohexano de pureza esencialmente igual a la pureza del benceno alimentado.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- La primera etapa en el proceso, es la eliminación de compuestos sulfurados contenidos en el benceno mediante una reacción de desulfuración por agotamiento de níquel del primer reactor de hidrogenación.

Después que los sulfuros han sido eliminados, el benceno es hidrogenado a ciclohexano en un reactor de lecho fijo. Este reactor tiene la cualidad de trabajar con fases gaseosas y líquidas a la vez las cuales se encuentran presentes dentro del proceso. El calor de reacción es separado y llevado para calentamiento y vaporización del ciclohexano de recirculación. La corriente obtenida por la parte superior del reactor contiene ciclohexano, hidró

geno que no reaccionó y restos de benceno. En el equilibrio, el contenido de benceno en el producto es cuando más de 0.01% en peso, y el equilibrio es te muy próximo a las velocidades / espacio de reacción empleadas.

Esta efluente es enfriada con el fin de condensar al ciclohexano, y el exceso de hidrógeno - recirculado al reactor. El producto ciclohexano fi nalmente es transferido a almacenamiento por un sis tema de presión. La pureza del producto final de - penderá únicamente de la pureza del benceno alimen tado. Cualquier hidrocarburo saturado presente en la alimentación, no afectará en absoluto este proceso y aparecerá nuevamente en el producto.

CONDICIONES DE OPERACION.- La desulfura - ción del benceno alimentado se efectúa a 200°F y 550 psig, considerando que la etapa principal de de - hidrogenación se efectúa a 550°F y 500 psig. Las de - velocidades/espacio varían de 3.0 ft³/hr/ft³ em - pleado en el hidrogenador de lecho fijo.

El producto ciclohexano es condensado y reco - lectado a 100°F.

RENDIMIENTO.- Es esencialmente estequiomé - trico basado en el benceno alimentado al sistema.

I. 21.-

Proceso HA - 84.- (Englehard Industries, Hydrocarbon Research Inc., Sinclair Research Inc.)

APLICACION.- Es un proceso para la hidrogenación catalítica de benceno para producir ciclohexano de alta pureza.

CARGA.- Benceno y gas hidrógeno.

PRODUCTO.- Dependiendo del benceno alimentado, el proceso HA-84 puede producir ciclohexano de una pureza del 99.999%, sin que exista alguna isomerización a metilciclopentano.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- Benceno fresco de alimentación, junto con hidrógeno fresco (make-up) y de recirculación son precalentadas a la temperatura de reacción por un intercambio de calor con la efluente del reactor primeramente y antes de llegar al reactor son tratados con vapor. Los reactivos fluyen a través de un lecho de catalizador de metal precioso el cual hidrogena completamente el benceno a ciclohexano. La temperatura de reacción es eficientemente regulada ya que una gran parte del calor de reacción es utilizada para generar vapor. La inversión y costos de operación para una corriente de recirculación de ciclohexano no es necesaria ya que el control de temperatura no se efectúa por este procedimiento. La hidrogenación total se efectúa en un simple reactor; la efluente del reactor es enfriada por el intercambio de calor con la alimentación-

y después es flasheada a la presión del sistema. El líquido obtenido por el separador es llevado a un estabilizador para eliminar los hidrocarburos ligeros que se hayan colado en este producto ciclohexano de alta pureza.

RENDIMIENTO.- Es virtualmente el 100% del teórico ya que funciona con un reactor que no tiene escapes de producto. El rendimiento teórico del ciclohexano es del 121.7% en volumen del benceno alimentado con un consumo de hidrógeno de 4500 ft³std/barril de benceno cargado; además de que una planta comercial que ha estado en funcionamiento continuo durante 4 años no ha mostrado evidencias de que decline la actividad del catalizador en una refinería de la Atlantic Richfield en Watson, California.

Proceso I F P.- (Instituto Francés del Petróleo)

APLICACION.- Proceso empleado para la hidrogenación catalítica de benceno en fase líquida para producir ciclohexano de alta pureza.

CARGA.- Benceno y gas rico en hidrógeno.

PRODUCTO.- La pureza del ciclohexano depende de la pureza del benceno alimentado; sin embargo aunque no sea posible tener el benceno de alta pureza si se podría obtener en el producto. Cuando se procesa benceno con punto de solidificación de 5.4°C se obtiene ciclohexano del 99.8% de pureza libre de agentes contaminantes.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- La hidrogenación se efectúa completamente en fase líquida en el reactor R₁ del diagrama en el cual el catalizador se encuentra en suspensión por agitación debido a que se trabaja en fase líquida y por lo tanto se requerirá una bomba externa.

El exceso de calor de la reacción es utilizado por el cambiador de calor E₃ para producir vapor a baja presión. Un pequeño reactor catalítico-R₂ acciona para completar la conversión que no se ha logrado en el reactor principal R₁ solamente cuando sea necesario cambiar el catalizador y la conversión por lo tanto sea a bajo nivel.

Después de la condensación en E₂, la efluen

te del reactor es flaheada en un separador B₁. Un estabilizador C₁ elimina al hidrógeno y a otros gases disueltos en el producto.

Dependiendo directamente de la composición del gas rico en hidrógeno y de su precio, el gas flasheado en el separador B₁ puede ser recirculado a R₁ con el fin de obtener un mayor rendimiento del hidrógeno alimentado.

ECONOMIA DEL PROCESO.- Los siguientes datos son aplicables a cualquier planta montada en las costas del Golfo en Estados Unidos para producir 100,000 ton met / año de ciclohexano.

INVERSION: (Límite de baterías incluyendo gas, sección de pretratamiento e ingeniería) . . . \$1,350,000.00 U.S., CARGA INICIAL DE CATALIZADOR + \$33,000.00 U.S.

SERVICIOS:

Energía Eléctrica*	110 Kw/hr
Agua suministro a calentadores	12 m ³ /hr
Agua de enfriamiento (AT=15°C)	140 m ³ /hr
HP requeridas de vapor	2.3 ton/hr
Gas LP producido	11.8 ton/hr

* Sin considerar compresor para hidrógeno fresco.

+ Considerando que la vida del catalizador depende principalmente del contenido de sulfuros del benceno.

INSTALACIONES COMERCIALES.- Cerca de 14

unidades de este tipo estan en operaci3n con una ca
pacidad promedio de 650,000 ton/año.

Proceso Mitsubishi.- (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.)

APLICACION.- Es un proceso para la hidrogenación catalítica en fase líquida de benceno para producir ciclohexano de alta pureza.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- Por adoptar una reacción en fase líquida y por selección de un catalizador apropiado, una distribución estable y uniforme puede ser sucesivamente mantenida a través de toda la reacción. Es muy importante en este proceso, que la operación sea uniforme y estable debido a la simplicidad de este, la planta puede ser diseñada para ser muy compacta dando como resultado un bajísimo costo de construcción. El proceso ha sido operado por períodos largos sin que presente alguna dificultad en lapsos de 2 años ó un poco más.

El producto ciclohexano es muy puro lográndose el máximo de conversión del benceno alimentado.

RENDIMIENTO.- Dependiendo de la pureza de la materia prima benceno, los rendimientos se aproximan al 100% de pureza, de aquí que se procese benceno de gran pureza, ocurriendo una conversión total con un mínimo de reacciones indeseables; por lo que no se necesita tampoco una unidad especial de purificación del producto.

INSTALACIONES COMERCIALES.- La primera -

planta comercial arrancó en 1967 con una capacidad de 10,000 ton/año.

1. 24.-

Scientific Design Process.- (Scientific Design
Company Inc., New
York.)

APLICACION.- Obtención de ciclohexano a
partir de la hidrogenación de benceno.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- La alimenta-
ción de benceno es mezclada con hidrógeno fresco-
y de recirculación siendo pasados entonces a tra-
ves de un intercambiador de calor que contiene a-
limentación producto, dentro del reactor de hidro-
genación. El reactor es enfriado con agua de vapo-
rización, produciendo de esta manera presiones de
vapor intermedias que seran empleadas en el área-
de suministro del proceso.

El producto del reactor comprende hidróge-
no y ciclohexano con una pequeñísima concentración
de benceno, puede ser controlado a placer.

Es enfriado parcialmente en el cambiador y
aún más enfriada y condensado en un cambiador de
agua de enfriamiento.

El producto frío pasa al primer separador,
donde la mayor parte del hidrógeno es eliminado y
recirculado al reactor.

El producto ciclohexano líquido es llevado
a un segundo separador en el cual los inertes son-
venteados del sistema.

Ciclohexano de excepcional pureza es obtenido de este segundo separador como producto principal en la planta.

Este proceso se caracteriza por su extrema-simplicidad, consta de un simple reactor y no necesita de columnas fraccionadoras; esto hace que el rendimiento del ciclohexano se lleve a niveles altos de conversión y generando temperaturas y presiones-moderadas durante la operación.

Existiendo varios grados comerciales de benceno que pueden ser aprovechados en este proceso. En suma, este proceso es fácilmente adaptable para-cualquier tipo de alimentación, el hidrógeno que se emplea es independiente del grado de pureza y concentración.

El proceso puede ser empleado para producir ciclohexano en cualquier aplicación comercial; pudiendose hacer un diseño específico para obtenerlo a partir de una gran variedad de alimentaciones.

Una alimentación de tolueno, en la misma planta puede ser usada con una tecnología similar-a este diseño para producir metil-ciclohexanos y otros compuestos similares.

SERVICIOS.- Debido al balance de la reacción los costos de los requerimientos utilizados son muy bajos.

MANTENIMIENTO.- Estas plantas tienen bajos costos de mantenimiento que van del 1 al 2% del capital de inversión anual, dependiendo del tamaño-

de la planta y de la organización del mantenimiento en la producción.

CAPITAL DE INVERSION.- Dada la gran sim
plitud del proceso tiene bajo costo capital para-
la obtención de ciclohexano de acuerdo a lo estable-
cido.

El costo de inversión depende actualmente-
del tamaño y localización de la planta, pureza y -
presión del hidrógeno de alimentación y de la natu-
raleza de los servicios utilizados.

CAPITULO II .- FACTORES LIMITANTES

Cabe mencionar que un problema básico a resolver dentro de cada proceso, son los factores que lo limitan en su desarrollo y llegan a hacerlo indeseable económicamente. Los cambios que lo hacen mejorar en forma radical, siempre tendiendo a disminuir los costos de producción se pueden lograr mediante dos opciones:

a) Que se realicen solamente cambios ó modificaciones del proceso, lo cual conduce a un estudio profundo del tratamiento de las materias primas y de la reacción, ya que, mediante estas dos premisas se puede controlar tanto, la cantidad de equipo, como la producción de secundarios.

b) Que se realicen modificaciones de ingeniería de la planta, es decir detalles de diseño y/o las condiciones de operación, sin cambiar el equipo fundamental del proceso.

A continuación, se darán a conocer los factores limitantes de los procesos, que por su gran extensión comercial vienen a ser los más importantes en la última década.

Los procesos de hidrodealkilación térmica y catalítica, empezaron a tomar auge en 1962, cuando se hicieron estudios sobre dealkilación, hidrocracking, y condensación. Para ese entonces, la posibilidad de trabajar con altísimas presiones en las fuentes abastecedoras de hidrógeno puro, y obtenerlo a costo de productos secundarios de las entonces recién aceptadas unidades de reformado catalítico hicie

ron que se buscará otro uso para el hidrógeno, que no fuera el de combustible. De este modo, la facilidad de convertir alquilbencenos en sus respectivos anillos por conversión del grupo alquilo a metano y/o etano, vía la hidrodealkilación utilizando como producto secundario al hidrógeno, es cual hizo posible el nacimiento de los procesos HDA.

Las reacciones que ocurren durante un proceso de hidrodealkilación son las siguientes:

Compuesto	Hidrodealkilación térmica.
Parafinas	Sometidas a cracking para convertir las a metano y etano.
Olefinas	Saturadas por pre-tratamiento ó con un exceso de hidrógeno para convertirlas a metano y etano.
Cicloparafinas	Sometidas a cracking para convertir las a parafinas ligeras (metano y etano).
Alkilbencenos	Dealkilados, para producir finalmente benceno.
Tetralinas	Sometidas a cracking para producir etilbencenos y metilnaftalenos para convertirlos finalmente a benceno y naftaleno.
Decalinas	Sometidas a cracking para producir parafinas ligeras (metano y etano).
Naftalenos	Dealkilados a naftaleno y/o recirculados para producir benceno.
Acenaftenos	Dealkilados a naftalenos y alquilbencenos produciendo finalmente benceno y naftaleno.

El proceso HDA (obtención de benceno a partir - de tolueno), capitaliza el hecho de que se formen difenilos en las reacciones de equilibrio. Los aromáti- cos pesados, en gran parte difenilos, se recirculan- para establecer una concentración de equilibrio dina- mico previniendo de esta manera, la formación de di- fenilos y facilitando la conversión de tolueno a ben- ceno, alcanzandose un rendimiento del 98.1% del teó- rico en los procesos térmicos.

Este alto rendimiento, se obtiene con una baja- relación de hidrógeno - aromáticos y por lo tanto a inversión permanente relativamente baja. Este tipo - de procesos, limita la pérdida de benceno unicamente, a la ruptura de anillos que se puede efectuar duran- te la reacción. Si se recirculan los difenilos, a ba- ja relación de hidrógeno - aromáticos, se aumenta el rendimiento, disminuyendo la inversión y el tiempo - de repago, de aquí que el proceso menos aconsejable, es el que opera a una relación alta de hidrógeno - - aromáticos.

A bajas relaciones de hidrógeno, el rendimiento de benceno sería del 93 al 94% mol, a medida que la- relación hidrógeno - aromáticos aumenta, la formación de aromáticos pesados disminuye y el rendimiento del benceno aumenta a 96 ó 97% mol. Las unidades HDA de- hidrodealkilación de tolueno no requieren de inte- rrupciones en la operación, ecepto para la rutino de mantenimiento ó cambios en las fuentes de abasteci- - miento, tales como el hidrógeno de reformer catalíti- co, en los procesos térmicos, no hay caídas de tiempo- asociadas con los cambios del catalizador y trabajan con la máxima eficiencia durante 350 días del año.

Una nueva técnica desarrollada para el proceso-HDA que tiene como fin modificar la operación utilizando como materia prima las gasolinas de pirólisis - en las cuales se puede efectuar una hidrodealkilación directa, sin la necesidad de efectuar previamente - una extracción selectiva, presenta las siguientes - características:

1.- Efectua una hidrogenación selectiva, con el fin de reducir la concentración de diolefinas.

2.- Efectua una hidroestabilización de las gasolinas.

3.- Efectua una hidrodealkilación directa.

Comparada con la hidrodealkilación del tolueno, - este método, es mucho más complejo debido a los va - rios componentes que integran las gasolinas de pirólisis, teniendose por consiguiente, un amplio rango - en las velocidades de reacción. Por ejemplo, la velo - cidad del hidrocracking del heptano es 30 veces ma - yor que la hidrodealkilación del tolueno. De esta ma - nera, se liberan grandes cantidades de calor lo cual hacen que sean más difícil el control del proceso. - El cracking de las parafinas, esta restringido en el reactor HDA por la disminución en la temperatura a - la salida del horno. En el reactor HDA, el control - completo de la reacción se logra con una adecuada lo calización de zonas de apagado.

Debido a las condiciones de operación, los reac - tores operan esencialmente a la misma presión. Todas - estas pequeñas variables han sido reveladas por la -

Hydrocarbon Research, ecepto, el decir que este nuevo método opera a condiciones similares a aquellos en los cuales, se efectua la hidrodelaquilación térmica del tolueno (600 psig y 1250 - 1300°F).

En el programa experimental, la Hydrocarbon Research, utilizó una computadora para la programación de las condiciones de operación, debido a los diferentes tipos de alimentación que se utilizan. Esto es una necesidad, debido, a que si se quiere producir benceno de alta pureza, a partir de estas alimentaciones que tienen un gran contenido de aromáticos, los cuales se deberan someter a un hidrocracking que no interfiera en lo absoluto en el rango de ebullición del benceno.

Existen dos tipos de hidrodelaquilación: la térmica y la catalítica los procesos que utilizan esta técnica, aportan las siguientes ventajas:

PROCESOS TERMICOS:

- No requieren gastos por catalizador, carga ó regeneración de estos.
- Bajos tiempos de contacto, debidos a la no existencia de catalizador.
- Reacciones limpias.
- Gran selectividad.
- Simplicidad de operación.
- Uso de amplias variedades en la alimentación.

PROCESOS CATALITICOS:

- Gran eficiencia en las reacciones.
- Bajo consumo de hidrógeno.
- Altas conversiones.
- Bajas temperaturas de operación.



- Alto rendimiento de operación.
- Abierto a las innovaciones en catalisis.
- Operaciones limpias.
- Gran selectividad.

Proceso Udex.- Este proceso, se aplica en las--
corrientes de reformer para la recuperación de concen-
trados de aromáticos con alto índice de octano. Este
proceso, se basa en una extracción selectiva líquido-
líquido y puede procesar gran variedad de alimentacio-
nes.

Antes del advenimiento del proceso Udex, no exis-
tía una técnica que se pudiera utilizar para la sepa-
ración económica de una mezcla de aromáticos, ya que-
los procesos anteriores tenían sus operaciones restrin-
gidas a un fraccionamiento limitado a la concentra-
ción de cada hidrocarburo y al rango de sus puntos de
ebullición.

El proceso, se basa en la solubilidad y diferen-
cia de selectividades de los varios hidrocarburos, -
utilizando un glicol como solvente. El uso de estos -
solventes, permite una separación limpia y económica-
de mezclas de hidrocarburos aromáticos y no aromáti-
cos. O sea, que el factor limitante más importante en
este tipo de procesos, es la selectividad del solven-
te utilizado.

Estudios realizados en planta piloto del proceso
Udex en 1969, demostraron que el mejor solvente era -
el tetraetilenglicol (tetra), ya que operando en rela-
ciones tan bajas (4/1) daban como resultado un alto -
índice de recuperación y gran pureza de los productos,

con bajos costos de operación. Con esta innovación,-- las plantas podrían, fácilmente incrementar su capacidad del 50 al 100%. La instalación de la primera unidad Udex a escala industrial se realizó en 1952. En esta unidad el solvente utilizado era el dietilenglicol, y representó una importante etapa en la recuperación de aromáticos debido a la reducción de costos. Desde ese entonces el proceso Udex ha venido utilizando una amplia variedad y rangos de alimentación y condiciones de operación.

En años recientes, las refinerías han encontrado deseable el incrementar su capacidad y reducir los costos de operación, lo cual lo han logrado con la adición de dipropilenglicol (DPG) al dietilenglicol (DEG) ó por un cambio a trietilenglicol (TEG) ó tetraetilenglicol (tetra). Sin embargo, información sobre las diferencias entre los glicoles, no han sido propiamente definidas por algunas refinerías, que los han dejado para utilizar otro tipo de solventes. Un estudio sobre los glicoles (DPG, DEG, TEG, y Tetra) - mostró los siguientes resultados:

Una relación de reflujo (R/F) a la alimentación de 0.85/1 en volúmen, fue utilizada en la mayoría de los experimentos, y también en la mayoría de las extracciones, se utilizó una temperatura de 125°F. La composición y la alimentación empleada fue la siguiente:

ALIMENTACION	% EN VOLUMEN DE AROMATICOS	% EN VOLUMEN DE NO AROMATICOS
C ₆	45 - 60	5 - 15
C ₇	15 - 20	5 - 10

C ₈	5 - 10	0 - 5
C ₉ +	0	0 - 5

a) DIETILENGLICOL.- (DEG), con una proporción de un 12% del peso total de agua, logró que en los fondos del separador, se mantuviera un rango de temperaturas de 135-140°C. En el rango solvente/alimentación (s/f) estudiado, esencialmente todo el benceno y tolueno fueron recuperados. Sin embargo, altas recuperaciones de aromáticos C₈ fue muy pobre a relaciones C/F de 8 a 1 ó menores.

En todos los casos, la pureza de los aromáticos obtenidos con DEG fueron muy altas (con menos del 0.05% en volúmen de no aromáticos en la fracción BTX).

b) DIPROPILENGLICOL/DIETILENGLICOL.- (25/75% en volúmen sobre base seca). Aquí, otra vez los rangos de temperatura de los fondos del separador fueron mantenidas entre 135 - 140°C, siendo así el contenido de agua menor (8% en peso). La temperatura de los fondos del separador, es controlada para mantener constante el contenido de agua en el seno del solvente. Excelentes recuperaciones, se lograron a relaciones S/F de 4.5/1 y 6/1 obteniendo muy altas recuperaciones de benceno y tolueno. Pero abajo de esta relación la recuperación de aromáticos C₈ venía otra vez a hacer muy inferior a la deseada. En el rango S/F estudiado, la pureza de los aromáticos fue siempre muy alta. Sin embargo industrialmente se lleva a cabo la formación de espumas que ocurre a duo con las pequeñas cantidades restantes de superficies activas de ciertos componentes contenidos en la alimentación.

c) TETRAETILENGLICOL.- (Conteniendo 5% en peso - de agua).- Mostró excelentes recuperaciones manteniendo - la temperatura de los fondos del separador en el rango de 135 - 140°C a relaciones S/F de 4/1. Muy buenas recuperaciones se obtenían a medida que se aumentaba la relación - de 3/1 en S/F. Abajo de la relación 3/1 la recuperación - de aromáticos decaía notablemente. Muy diversas e interesantes conclusiones fueron obtenidas a partir de estos - experimentos. Primero, que la relación S/F requerida para una alta recuperación de aromáticos, es mucho más baja - cuando se utiliza el tetra que cuando se utilizan otros - glicoles, ó combinaciones de estos, casi tres veces más - DEG son necesarias comparadas con la cantidad de tetra - utilizada, obteniéndose los mismos resultados, cerca del - 60% ó más del DPG/DEG es necesario en comparación del te - tra.

Además de que el tetra es el mejor solvente - empleado, debido a la alta capacidad de extracción, es al mismo tiempo el que da los bajos costos de operación. Por sustitución del tetra al DPG/DEG ó TEG, la capacidad de - la alimentación en el equipo es incrementada de un 50 a un 100%.

En el diseño de una nueva planta si se utilizará el tetra, el tamaño del equipo por barril de alimentación, será mucho más pequeño a aquel que se especifique con o - tro tipo de glicol, además de que el costo de inversión - total, es disminuido significativamente. Otro resultado de interés, es que a medida que se incrementa la relación - S/F, la pureza del destilado BTX también se incrementa. - Es bien conocido, que un proceso de extracción, por lo ge - neral un incremento en la relación S/F disminuye la pureza de los productos en el extractor. Sin embargo, debido -

a la gran pureza del producto BTX, que es obtenido a partir del separador, una pequeña cantidad, se queda para la purificación que se efectúa en el separador. Una relación S/F de 4/1 con tetra da resultados muy satisfactorios para obtener aromáticos de alta pureza.

Proceso DMSO.- Lo más relevante de este proceso es que ofrece una extracción de aromáticos muy económica a temperatura ambiente y con un mínimo de corrosión al acero al carbono del cual está hecho el equipo, además de una gran facilidad de separación del solvente del producto final.

Debido a que las corrientes de reformados catalíticos y de gasolinas de pirólisis representan últimamente una fuente importante para la producción de aromáticos, surge la necesidad de elaborar técnicas tales como la extracción con un solvente, o destilación extractiva. Ya que estas mezclas contienen otros hidrocarburos, cuyo punto de ebullición, está dentro del mismo rango de los aromáticos, estos no se pueden recuperar por una destilación convencional.

Generalmente en la industria petroquímica los aromáticos son recuperados por extracción líquido - líquido utilizando un solvente polar selectivo, los aromáticos y solvente, son entonces separados por destilación. En el proceso del IFP, el solvente es dimetilsulfoxido (DMSO) conteniendo pequeñas cantidades de agua. Los aromáticos, son separados del solvente en una segunda etapa de extracción, cualquier hidrocarburo no aromático que sea separado fácilmente de los aromáticos por destilación, servirá como segundo solvente. En general un hidrocarburo de parafinas ligeras, es gratamente aprovechable en -

las refineras, con el fin de ser utilizados como solven
te.

Además, este proceso de extracción es llevado a cabo a temperatura ambiente, en donde las propiedades - del solvente son especialmente atractivas en cuanto a - estabilidad y selectividad. Una alimentación que contenga un gran porcentaje de olefinas puede ser procesado - sin ninguna dificultad.

El DMSO como solvente selectivo presenta las - siguientes propiedades:

- La extracción a temperatura ambiente, esta practicamen
te ligada a la baja viscosidad del DMSO.
- El solvente, tal como es usado, conteniendo una peque
ña cantidad de agua, tiene un punto solidificac
ión bastan
te bajo, lo cual lo hace manejable.
- El DMSO, es química y térmicamente estable a las condi
ciones del proceso.
- El DMSO no es tóxico.
- El DMSO es comercialmente barato.

En las diferentes etapas del proceso, es impor-
tante señalar que en el primer extractor, la alimentación
fresca, es sometida a contacto con DMSO a contracorrien-
te, el cual contendrá el 9% de agua. Con el fin, de obte
ner aromáticos de alta pureza, es necesario también in-
troducir a reflujo, una mezcla consistente de aromáticos
y parafinas, las cuales deberán ser fácilmente separadas
por destilación, además de sean combinados los efectos -
de un reflujo de aromáticos y un lavado de olefinas. La-
proporción del solvente y el contenido de agua, la pro-
porción de reflujo y composición se seleccionan dependien

do de la alimentación así como de la pureza y recuperación de aromáticos deseada.

En el segundo extractor, los aromáticos son reextraídos y el DMSO regenerado con un lavado a contracorriente con un solvente parafínico. Estas parafinas, deberán ser preferentemente las mismas que las utilizadas en el reflujo. Es posible, escoger otra parafina más ligera o más pesada, la selección resultará de un estudio económico, pero siempre tomando en cuenta que para aromáticos pesados, será necesario utilizar una parafina ligera. Además, el punto de ebullición del solvente no es un factor limitante y es posible procesar cualquier alimentación sin importar los rangos de punto de ebullición.

La extracción y reextracción son ambas llevadas a cabo, a temperatura ambiente en un interrumpidor automático convencional equivalente a 10-12 etapas teóricas.

Los aromáticos son separados del solvente parafínico en una columna de destilación, la parafina es recirculada y los aromáticos enviados al separador.

El contenido de aromáticos en el reflujo, puede ser si se desea recuperado con el refinado por destilación.

Una pequeña fracción de DMSO (cerca del 1%) se disuelve en la fase de hidrocarburos y es recuperado por lavado con el agua. El DMSO, es separado del agua por una destilación al vacío, la cual se efectuará en una torre de acero inoxidable y esta agua puede ser recirculada para lavado. La no degradación del solvente, puede ser observada cuando se procesan alimentaciones con gran contenido de olefinas y cantidades apreciables de diolefinas. Entonces,

es más difícil obtener una gran pureza en los productos, por lo que es necesario eliminar los restos de hidrocarburos no saturados de los aromáticos, por una operación final tal como el tratamiento con arcillas.

Proceso Houdry Detol.- Es un proceso de hidrodealkilación catalítica muy simple, de gran flexibilidad y selectividad. Por lo general, se necesitan los servicios de una unidad de purificación de hidrógeno debido a que se necesita en gran cantidad y pureza. En este proceso, hidrógeno y tolueno reaccionan en cantidades equimolares para producir benceno y metano. No ocurren cambios de volumen y la reacción es exotérmica, la reacción, es impuesta primeramente a un equilibrio controlado y el grado de conversión, esta sujeto a la actividad catalítica, cambios de temperatura y tiempos de contacto. Cuando aromáticos más pesados sustituyen al tolueno, también son dealkilados y se llevan a cabo reacciones consecutivas, en el caso de xileno, primeramente es eliminado un grupo metilo para formar tolueno, el cual es hidredealkilado a benceno. Los requerimientos de hidrógeno para la demetilación de xilenos, son dobles a los que se requieren para la demetilación de tolueno. Trimetil benceno y aromáticos más pesados siguen la misma ruta de demetilación, eliminación de un grupo metil en cada paso.

La constante de velocidad de dealquilación viene a incrementarse con el aumento de peso molecular de grupos metilo en el benceno, y solamente se requiere un pequeño aumento en volumen del reactor, para alojar la reacciones consecutivas. La reacción-

de hidrodealkilación, invariablemente, toma lugar - en enlace alifático - aromático, en el caso que los sustituyentes sean grupos etil, propil ó butil, el benceno también se producirá en una sola etapa.

Hidrocracking.- La función del catalizador - en esta etapa, es la de eliminar impurezas parafínicas que por destilación no se pudieran eliminar. El benceno que contenga más del 1.0% de alifáticos, no encontrará el punto de congelación requerido en las especificaciones (5.4°C). El hidrocracking de esas impurezas, de alto a bajo peso molecular en el - - transcurso del proceso Detol, asegurará una pureza - consistente en el benceno (99.95% mol). La preferen - te producción de etano y propano por hidrocracking - catalítico, permite una reducción significativa en los requerimientos del hidrógeno sobre cualquier - proceso de hidrócracking térmico, en los cuales, so - lamente se produce metano. La pequeña cantidad de - conversión de tolueno a otros productos a parte - - del benceno, que ocurren durante el proceso, se -- atribuyen particularmente al hidrocracking de nu - cleos aromáticos.

En un proceso térmico, la tendencia a que se forme metano, es preferida a que se forme etano y - propano. Cabe hacer notar, que se pueden lograr - - ahorros económicos en la producción de hidrógeno, - si se producirá en vez de metano, el etano y propa - no que se producen por la reacción de hidrocracking.

Hidrogenación.- Dos tipos de reacciones de hidrogenación pueden efectuarse por presencia del - catalizador.

La primera, para eliminar impurezas y que tiene una velocidad controlada. La segunda, es la hi-drogenación de nucleos aromáticos, que es de equilibrío controlable y fácil de evitar por una selección apropiada de las temperaturas de operación. El benceno producido, contiene de 0.3 a 0.2 ppm. de tiofeno, ya que las alimentaciones contienen metil tiofenos y tiofeno. Este asombroso efecto del catalizador, permite el uso de alimentaciones indispuestadas para otros procesos similares, tomando en cuenta, - que las temperaturas aquí son más elevadas, debido a que se ha de eliminar al tiofeno, para mantener - un equilibrio constante entre H_2S e hidrocarburos.

Condensación.- Durante el proceso, ocurre - una reacción de condensación de benceno, en la cual se forman difenilos. Debido, a las condiciones de - operaciones del proceso Detol (1000 - 1200°F) esta - reacción ocurre en un pequeño rango (0.1 al 1.0% de la carga de tolueno).

El principal origen de la no selectividad en el hidroc cracking, no solamente es la formación de - difenilos y trifenilos, sino también, la formación de pequeñas cantidades de dibencilos, compuestos - fluorados y antracenos. Residuos pesados formados - en el proceso se pueden minimizar debido al bajo nivel de temperaturas de este proceso catalítico.

Coking.- Para el inicio del proceso, fue - una incognita la formación de coke en el catalizador, el cual requería grandes períodos de actividad efectiva, ya que se contaría con poco tiempo para -

su regeneración. El paso más efectivo para suprimir la formación de coke en el catalizador, fue el uso de cantidades controladas de hidrógeno de purificación en los reactores, independientemente de aquel hidrógeno que se necesite para la reacción de hidródealquilación. La innovación experimental utilizada en este proceso, y que lo caracteriza de los demás, es que, teniendo las bases fundamentales de las reacciones de coking, se programa el equilibrio y la velocidad de la relación de cambio con una computadora I.B.M. 650.

Por el uso de esta computadora, las condiciones de operación más económicas pueden ser seleccionadas de tal manera que permitan períodos de más de un año de continua operación a capacidad total. Por lo general, para que el proceso sea aplicable en una refinería, esta deberá disponer de una corriente de hidrógeno de no menos del 50% de pureza y una corriente de hidrocarburos que contenga cantidades apropiadas de ellos para procesarlos. La cantidad de hidrógeno aprovechada, en relación con la cantidad de hidrocarburos procesados, determinará la existencia de una unidad de purificación de hidrógeno. Las impurezas en la alimentación de no aromáticos, no afectan la calidad del producto, pero si marcaran un incremento en el consumo de hidrógeno. La producción de benceno, se verá disminuida a medida que se desee mantener constante el consumo de hidrógeno.

Proceso Houdry Litol.- Durante 1950, la demanda de benceno en el mercado requería una alta pureza y un bajo contenido en sulfuros, en respuesta-

a esta necesidad, la Bethelehem Steel Co. evaluó se-veramente los procesos existentes para la refinación de los aceites ligeros obtenidos por la carboniza-ción de coke, y lanzó al mercado su proceso el cual presenta las siguientes propiedades:

1.- Hidrogenación seguida por una extracción con un solvente específico. Este tipo de procesos fueron probados comercialmente, pero las garantías dadas por las patentes no eran lo suficientemente prometedoras para producir el benceno requerido en las especificaciones, además de que resultaban muy costosos para recuperar tolueno y xilenos requiriendo para ello de parafinas de bajo valor de refinado.

2.- Cristalización de benceno y lavado con oleum. El entonces inapropiado proceso de cristalización aumentaba el punto de solidificación del benceno, pero cuando la etapa de cristalización era seguida por un lavado con oleum, el contenido de tiofeno disminuía hasta 1.0 ppm. Sin embargo, en cantidades ilimitadas de prueba estas combinaciones de procesos daban como resultados un rendimiento pobre de benceno, relegándose al tolueno y xilenos a tener un va-de aceites combustibles y no se lograba eliminar el problema de tener fondos ácidos. En la salida, los aceites ligeros que no se recuperaban por la gasificación en los hornos de coke, se desechaban como gases inutilizables. Fuera de la comercialidad del refinado de aceites ligeros su venta como materia prima se cotizaba a valores muy reducidos lo cual traía el serio problema de la pérdida en la inversión.

Desarrollando un nuevo proceso, específica-

mente diseñado para refinar aceites ligeros obtenidos por la carbonización del coque para producir benceno que satisficiera las especificaciones existentes ó futuras, independientemente de las fluctuaciones en operaciones del acero, daría como resultado una gran ganancia y un nuevo mercado en la industria de los aromáticos a partir del carbon de piedra. El objetivo era pues, desarrollar un proceso que en una sola etapa extrajera parafinas, naftenos, olefinas, tiofenos y otras impurezas contenidas en los aceites ligeros y de esta manera obtener benceno de alta pureza. Este proceso, pretendería la eliminación en una sola etapa de condensar y vaporizar la alimentación para cada catalizador diferente, así fue entonces, cuando surgio el proceso Litol que es un proceso catalítico, por medio del cual los aceites ligeros obtenidos de los hornos de carbonización del coque, son refinados y dealquilados para producir benceno de gran pureza.

Tradicionalmente los aceites ligeros aromáticos, recuperados como un coproducto del carbon de piedra cuando es refinado a altas temperaturas, han sido procesados por variaciones de un lavado ácido con las siguientes características:

- Son tratados como una fracción cruda cuyo contenido principal es benceno, tolueno y aromáticos con 66°Be de ácido sulfurico.

- Los fondos ácidos formados son drenados y eliminados.

- Los aceites remanentes son neutralizados -

con soluciones causticas.

El proceso de lavado ácido con una previa y - subsecuente etapa de destilación, en las cuales se - eliminan impurezas, tales como disulfuro de carbono, diolefinas, estireno, fenol y piridina y son reducidas las cantidades de tiofeno, dan^{do} como resultado un benceno de baja calidad, pues no se logran eliminar las parafinas ni los naftenos.

El benceno, producido a partir de los hornos - de carbonización del carbón de piedra, tiene un punto de solidificación que varía entre 4.9 y 5.3°C - - correspondientes a una pureza del 99.0 a 99.6% respectivamente. El contenido de tiofeno en este benceno es de 200 - 400 ppm. Aunque bien, este contenido podría ser reducido por incremento de la concentración y/o la cantidad de ácido empleado, pero esto daría como resultado una gran pérdida por sulfonación. El punto de solidificación es independiente de los - parámetros de lavado ácido y es básicamente una función de la velocidad de carbonización en los hornos. Benceno, tolueno y xilenos, son los productos de la reacción a lo largo de toda la pared caliente y la zona radiante libre. Lo alto de estas temperaturas - (850 - 1200°C) efectúa el más completo hidrocracking de parafinas y naftenos a hidrocarburos C₁ - C₄ ó re formados aromáticos. Recíprocamente, la operación de los hornos de carbonización a bajas temperaturas, producen menor hidrocracking térmico resultando un - alto contenido de parafinas y naftenos en los aceites ligeros. Además otras desventajas del lavado ácido, son la gran pérdida de aromáticos por sulfonación

y la obtención de fondos ácidos. Así pues, con todas las limitaciones anteriores en 1967, se tomaron varias medidas de renovación en el proceso dando como resultado las siguientes innovaciones en las diferentes etapas del proceso:

Hidrocracking.- El proceso catalítico Litofacilmente, elimina parafinas y naftenos contenidos en aceites ligeros por medio del hidrocracking transformandolos en fracciones de bajo peso molecular. Los rendimientos de conversión se ven incrementados al aumentar la temperatura, aunque el rango de estas sea inferior al rango de temperatura de operación recomendable para una hidrodeshulfuración (599 a 632°C) Aún más, un incremento en la temperatura podría provocar un hidrocracking térmico innecesario el cual afectaría el funcionamiento del reactor.

Hidrodeshulfuración.- La función del catalizador en esta etapa, fue uno de los puntos críticos a resolver. El equilibrio de la reacción de hidrogenación del tiofeno, se ve favorecida a altas presiones y temperaturas, siendo el factor más importante para el control de contenido de tiofeno la presión parcial de hidrógeno.

Hidrodealkilación.- Durante el estudio del efecto de la presión, sobre las reacciones del proceso se descubrió que el catalizador era un factor muy importante en esta etapa, ya que este proceso era capaz de refinar los aceites ligeros y convertir tolueno xilenos a benceno en una sola etapa. De esta manera, por simple recirculación de fondos de la columna de benceno a la alimentación, se podrían pro

ducir grandes cantidades de benceno. Lo intenso de la hidrodealkilación, se puede variar por ajuste de la interrelación tiempo - temperatura.

Reacciones no selectivas.- La recuperación de BTX en el proceso Litol, es del 98 al 100% mol de BTX cargado. El BTX, puede ser producido en el sistema por hidrogenación, deshidrogenación e hidrodealkilación de componentes no BTX de los aceites ligeros secundarios. La hidrogenación de anillos aromáticos, se efectúa en pequeña proporción llevándose a cabo - perdidas debido al hidrocracking del nafteno. El equilibrio, se logra por el control de temperaturas de reacción, siendo evidente que el benceno contenga de 0.01 a 0.03% mol de ciclohexano.

La principal fuente de no selectividad, es la condensación de anillos aromáticos para producir difenil y compuestos análogos (difenil metano, metil - difenilos, bibencilos y fluoreno).

Proceso Shell Bextol.- A medida que surgieron los procesos de hidrodealkilación térmica, apareció este proceso catalítico el cual venía a satisfacer las siguientes condiciones:

- El catalizador, es lo suficientemente activo como para efectuar una reacción a temperaturas - considerablemente bajas para un proceso térmico.

- El catalizador tiene una vida promedio muy extensa y gran facilidad de recuperación.

- La selectividad de la reacción catalítica,-

es comparable a la de un proceso térmico, lo que -- quiere decir que se requiere de cantidades mínimas de hidrógeno.

Condiciones del reactor.- El abatimiento de presión en el reactor, esta determinado por la baja presión parcial del hidrógeno a la cual se efectúa la reacción, que es muy rápida pero que no afecta a la estabilidad del catalizador. Es posible, encontrar el aumento de presión parcial del hidrógeno - que varía de 15 a 29 atmósferas absolutas y a una temperatura de 580°C permitiendo un incremento de - 2.5 veces en espacio velocidad a una conversión constante de 50% y con una selectividad en la reacción - del 97% del teórico. La presión parcial de hidrógeno, también tiene una gran influencia sobre la estabilidad del catalizador. La actividad del catalizador a 29 atmósferas absolutas permanece virtualmente sin cambio alguno durante 2000 horas de trabajo continuo y se puede recuperar totalmente regenerando por oxidación.

En contraste con los procesos térmicos, no causa dificultades por bloqueos temporales en el reactor o en la reacción de recuperación donde es posible tener problemas. La formación de coke, también esta prevenida por retención de la temperatura de reacción abajo de 640°C y sin presentarse costos adicionales por materiales de construcción.

Reteniendo condiciones adiabáticas en el reactor, se asegura una uniformidad de carga y activación del catalizador, además de que para una temperatura máxima de operación, puede aumentarse o -

disminuirse este rango para compensar la desactivación del catalizador.

Sistema intercambiador.- Una gran cantidad del calor, producida en el reactor es utilizada para calentar la alimentación principal después de la salida del reactor y controlar las temperaturas para evitar la formación de coke.

Factores que afectan al consumo de hidrógeno.- En vista de la disponibilidad limitada del hidrógeno por reformer catalítico muchas refinerías y por el alto costo de un proceso para sintetizarlo, se deben ~~de~~ lograr ciertas condiciones para su consumo o elaboración. La condición principal para consumir hidrógeno de baja pureza, es de que la reacción ocurra selectivamente. Para conversión de tolueno a benceno y metano, se requiere una mol de hidrógeno, mientras que se consumen de 4 a 10 moles de hidrógeno en la destrucción de anillos aromáticos y formación de parafinas. La presión parcial de hidrógeno deseada, puede lograrse por el uso de presiones totales altas, por altas velocidades del gas de recirculación y de extorsión (eliminación de metano formado en la reacción y el que esta contenido dentro del gas de alimentación) o por purificación del gas recirculado.

En el proceso Bextol, parte del metano contenido en la corriente que emana del reactor, es disuelta en el condensador por el primer separador, el segundo separador, que trabaja a bajas presiones obtiene finalmente un gas rico en metano y elimina la mayor parte de este con una mínima pérdida de hidrógeno.

Proceso Hydeal. - Consiste en un proceso de hidrodealkilación catalítica de alquilnaftalenos y alquilbencenos, utilizando como catalizador óxido de cromo. Los factores más importantes por los cuales se ve limitado el proceso son los siguientes:

Purificación de hidrógeno. - Se soluciona fácilmente por medio de una absorción con aceites - obteniéndose una gran flexibilidad en el hidrógeno de gran pureza.

Diseño del reactor. - La reacción, debe controlarse a temperaturas muy elevadas de trabajo - (1200 - 1300°F) por lo que deben buscarse materiales que soporten las condiciones de la reacción en atmósferas de hidrógeno. El calentador debe ser diseñado para emplear ese calor exotérmico de la reacción y así alcanzar la capacidad deseada en la temperatura de la reacción. De ahí que, se elimine la existencia de un horno seguido por un sistema de apagado y/o recirculación.

Separación de la efluente del reactor. - La separación vapor - líquido a 100°F, es necesaria para minimizar el contenido de impurezas en el benceno gran parte del cual, es recirculado al separador de control automático y mantener esta efluente líquida.

Además, este proceso esta abierto a las innovaciones en catalisis, y poder producir benceno y naftaleno conjuntamente y en cualquier proporción - dependiendo de la variación de los alquilprecursores en la alimentación.

Proceso Pyrotol.- El rápido crecimiento de la industria del etileno en Europa y el lejano Oriente, han venido a dar como resultado a los productores de derivados petroquímicos el problema de la obtención de grandes cantidades de gasolinas de pirólisis obtenidas como subproductos en las plantas de etileno. Este problema no debe preocupar mucho a países que cuentan con alimentaciones ligeras para obtener este tipo de productos como es el caso U.S.A. En donde la tendencia ha construido plantas de etileno aumenta en un 10% anual.

Un camino por medio del cual, muchos productores han solucionado este problema es la aplicación de una técnica recientemente desarrollada por la Houdry Process and Chemical Inc. aplicada en el proceso Pyrotol, el cual aplica un camino directo para la purificación y dealquilación del concentrado BTX obtenido de las gasolinas de pirólisis y finalmente obtener benceno de alta pureza.

Hidrocracking, Hidrogenación de no aromáticos, desulfuración y dealquilación, son las reacciones que entran en el proceso para producir benceno de una pureza del 99.96%. Las principales características de este proceso son:

Empleo de un pretratador para la hidrogenación de olefinas, estireno y otros materiales formados por coking los cuales envenenan al catalizador.

Los aromáticos recirculados de una de las últimas etapas del proceso (fondos provenientes de la torre de benceno) son adicionadas a la efluente

del pretratador y la mezcla fluye a un calentador en donde se aumenta la temperatura y se efectúa el hidrocracking e hidrodealkilación. Esta corriente caliente, es llevada a través del lecho catalítico del reactor pyrotol, en donde los aromáticos son pu rificados debido a la conversión de componentes sul furudos a H_2S y al hidrocracking de no aromáticos.

El efecto neto de todas las reaccio nes, es la liberación de una gran cantidad de ener gía en forma de calor, y por lo tanto será necesario contar con apagados intermedios entre las zonas de catalisis. Con el fin de optimizar la recuperación de calor, la efluente del reactor es intercambiada con la alimentación y empleada también para abastecer otros requerimientos de calor (generación de vapor). La unidad de purificación de hidrógeno, es opcional según sea la necesidad de eliminar los hidrocarburos ligeros formados en el reactor pyrotol. Variaciones muy pequeñas pueden hacerse en el esque ma del proceso, dependiendo principalmente de la in saturación y contenido de no aromáticos en las gaso linas de pirolisis.

En general, lo más importante para la mayoría de los procesos comerciales es la obten ción de un catalizador que modifique la selectividad del proceso en un producto determinado y resul ta ser el factor limitante en esta rama de la indus tria petroquímica, Evidentemente, la reacci ón cata lizada presentara mayores valores de conversión res pecto al sistema no catalizado y para tiempos infe-

riores a los necesarios para alcanzar el equilibrio termodinámico. El aumento de la velocidad de un proceso químico mediante el aumento de la temperatura de operación, puede dar lugar a descomposiciones parciales de los productos y/o una disminución de la conversión real de equilibrio .

Podemos afirmar que la selección adecuada de la especie activa de un catalizador, es el fundamento común de un diseño correcto del mismo. Tanto la actividad como la selectividad, y en parte la vida media del catalizador dependerán directamente de la fase activa utilizada.

Existen dos tipos de catalizadores, los homogéneos y heterogéneos. El empleo de catalizadores heterogéneos es superior hasta en 70% sobre los homogéneos. El empleo de los catalizadores se hace tomando en cuenta las siguientes características:

a) Catalizadores empleados en la hidrogenación de hidrocarburos.- tanto los catalizadores utilizados, como las condiciones de operación de estos procesos, dependen básicamente de la estructura del compuesto a hidrogenar, las características esenciales de estas reacciones son las siguientes:

- A temperaturas de reacción inferiores a 200°C, la hidrogenación de olefinas e hidrocarburos aromáticos, está favorecida termodinámicamente.

- Presiones de operación de hasta 200 atmós

feras, permiten subir la temperatura de reacción a valores próximos de 500°C . Es decir, en estos sistemas, el aumento de temperatura suele estar asociado con el de la presión de trabajo para equilibrar favorablemente la reacción. Sin embargo, la mayoría de las reacciones no requieren presiones superiores a las 100 atmósferas ni temperaturas por encima de 200°C .

- Cuando la reacción tiene lugar a temperaturas inferiores a 100°C , esta suele ser irreversible y fuertemente exotérmica.

En general, los catalizadores metálicos son mucho más activos para este tipo de reacciones que los óxidos metálicos semiconductores. Estos suelen utilizarse en hidrogenaciones selectivas de ciertos compuestos y requieren mayores temperaturas y presiones de operación. Sin embargo, la notable resistencia de estos óxidos metálicos al envenenamiento por elementos extraños, les confiere importantes posibilidades industriales.

La gran importancia del envenenamiento de los catalizadores en la hidrogenación, merece algunas consideraciones sobre ese punto.

El proceso de envenenamiento, se lleva a cabo mediante la absorción, generalmente irreversible de ciertos compuestos con los centros activos del catalizador, impidiéndoles de esta manera que sigan interviniendo en la transformación química.

En ciertos casos, relacionando la configura -

ción electrónica de determinadas substancias con su capacidad para adsorberse, es posible predecir que tipos de compuestos pueden inhibir la actividad de un catalizador. Compuestos metálicos, donde los orbitales d del metal contengan un electrón o un par de electrones disponibles para formar un enlace, o compuestos orgánicos capaces de ceder electrones - (como la piridina) los cuales competirán con los reactantes y productos de la hidrogenación por los centros de adsorción disponibles en la superficie del catalizador. Aunque algunos metales (Hg, Fe, Sn, Pb, Bi, Zn, etc.), sus óxidos y sales suelen envenenar los catalizadores preparados con metales nobles. Los venenos más importantes son sin duda, los elementos de los grupos Vb (N, P, As, Sb,) y VIb (S, Se, Te,) y sus compuestos. Es notable en este sentido, la acción negativa del azufre tanto en forma orgánica como inorgánica. Indudablemente, la facilidad de envenenamiento de los catalizadores metálicos es un problema de difícil solución. Sin embargo, este inconveniente es aprovechado con habilidad en ciertas ocasiones, para llevar a cabo hidrogenaciones selectivas intermedias.

La hidrogenación de benceno a ciclohexano, es uno de los procesos más importantes de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos. La hidrogenación catalítica de benceno en fase vapor, se puede llevar a cabo en reactores de lecho fijo con temperatura de 200 a 250°C, presiones de 10 atmósferas y catalizadores de níquel.

Los rendimientos en ciclohexano se aproximan al 100% del teórico. Cuando la cantidad de azufre -

en la alimentación es pequeña, puede utilizarse un catalizador en platino ó rodio soportado. La reacción es altamente exotérmica (54 Kcal/mol de benceno hidrogenado a 250°C) por lo que el catalizador empleado, no debe ser extremadamente activo, sobre todo si la alimentación es muy rica en benceno. Según otro procedimiento, la hidrogenación de benceno se realiza en reactores con agitación mecánica y níquel raney como catalizador. Catalizadores de Rutenio son especialmente útiles en las hidrogenaciones de hidrocarburos aromáticos en los cuales se debe evitar la hidrogenólisis.

b) Catalizadores empleados en la deshidrogenación de hidrocarburos.- Contrariamente a lo que sucede en los procesos de hidrogenación (bajas presiones y altas temperaturas los favorecen) tenemos que las reacciones de deshidrogenación son muy endotérmicas, y por esta causa, generalmente se llevan a cabo en reactores de lecho fijo anchos y cortos, con objeto de suavizar el gradiente negativo de temperaturas que se establecen a lo largo del reactor. El calor que es necesario aportar al sistema, se suele suministrar por calentamiento previo de la alimentación, a diferencia de los procesos de hidrogenación. Aquí predomina el uso de óxidos metálicos sobre los metales.

El catalizador generalmente utilizado para la hidrodealkilación de tolueno a benceno, es el óxido de cromo soportado sobre alumina.

El mayor problema en el empleo del óxido de cromo sobre alumina, radica, que en presencia del vapor de agua su actividad se reduce sensiblemente lo

cual obliga a un secado cuidadoso de los reactantes del proceso.

Finalmente, podemos decir que dos de los factores más importantes para el uso de un catalizador son su actividad y selectividad.

La actividad, la definiremos como la cantidad de reactante que se transforma (en determinadas condiciones de operación) al entrar en contacto con el catalizador. Evidentemente un catalizador que presenta una actividad elevada permitirá llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión conveniente y bajos tiempos de contacto, dando como resultado mínimas degradaciones térmicas, disminuye el aporte de energía y origina el que pueda reducirse el tamaño del reactor.

En cuanto a rendimientos, es necesario referirlos a las condiciones de operación de cada proceso. Generalmente, se tienen en cuenta dos aspectos entre sí complementarios:

1) El consumo de catalizador por tonelada de producto fabricado.

2) Las toneladas del producto obtenido por hora y kilogramo de catalizador.

La selectividad del catalizador aún determinado producto, será la cantidad del mismo obtenido en relación al total de reactante transformado.

Sin duda, la selectividad es uno de los fac-

tores de mayor importancia en la consideración de -
un catalizador comercial.

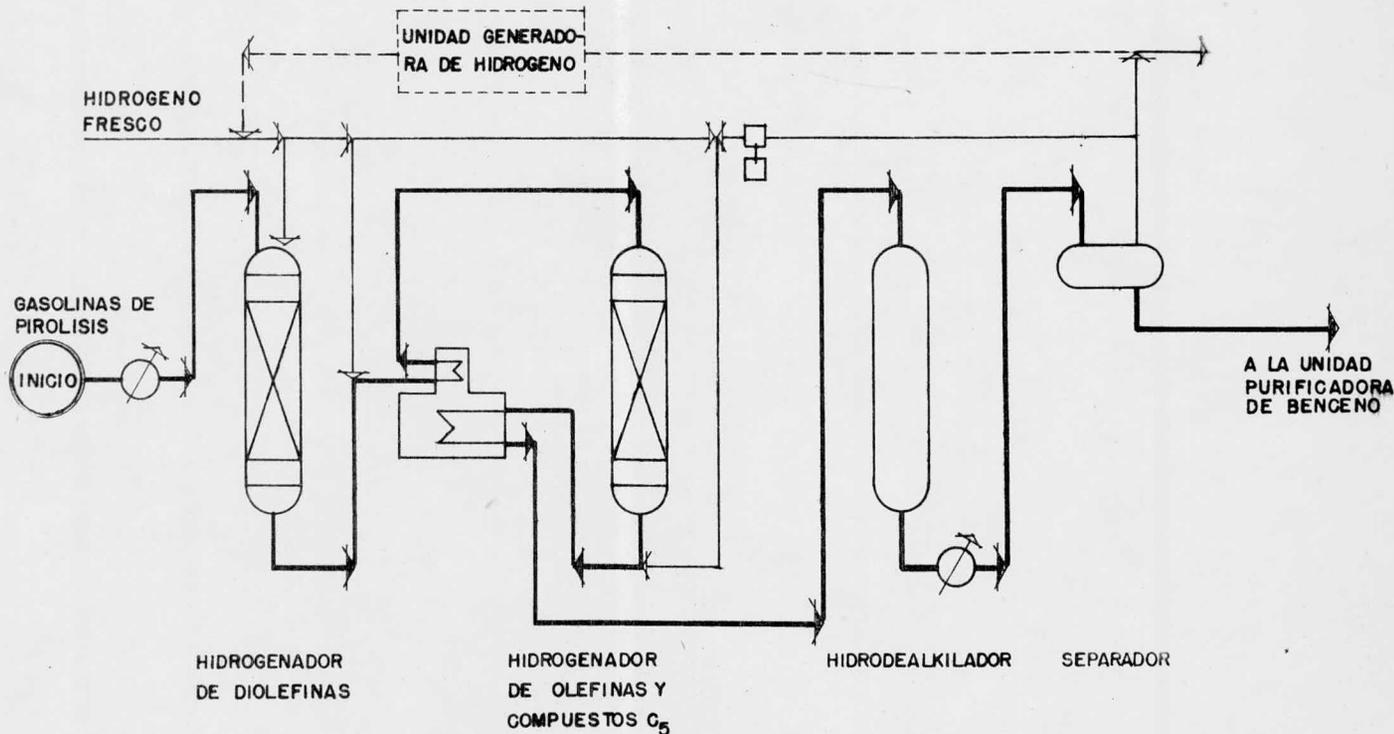
Valores bajos de selectividad suponen pérdi
das de materia prima, problemas de eliminación de -
los productos indeseables, y en general un mayor -
costo de operación.

CAPITULO III .- INNOVACIONES TECNOLOGICAS

La tecnología del benceno y ciclohexano, se ha desarrollado a grandes pasos, estos cambios ó modificaciones a los procesos tienden a mejorarlos en forma radical disminuyendo a su vez los costos de producción. Así, tenemos que en los años 40's el benceno era obtenido principalmente por un proceso que consistía en la destilación en seco del carbón de piedra, en donde los coproductos son llevados a la fuente dominante de los hornos de coke. En ese entonces la producción del benceno estaba bajo el yugo de la producción de acero el cual era básico para los equipos de procesamiento de los derivados aromáticos.

El benceno no fue producido comercialmente a partir del petróleo sino hasta 1950, desde entonces, la industria petroquímica ha venido produciendo gran volumen de aromáticos principalmente de operaciones de reformado catalítico y cracking catalítico, pero este último camino aún no ha sido explotado completamente, debido, al alto contenido de olefinas pero prometiendo para el futuro ser el camino más adecuado para la producción de aromáticos.

Diversos procesos son utilizados para ser separados los aromáticos del petróleo, ya sea a partir de un reformer ó cualquier otro tipo de operaciones (extracción Udex, extracción DMSO y destilación azeotrópica, que son ejemplos típicos de esta función), para 1961 la ruta Udex desarrollada por la Universal Oil Products And Dow Chemical es la más utilizada al igual que el proceso Coke Oven de la steel And Jones.



FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO M.H.C.

TESIS

1977

MA JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM



El año de 1961, fue de un año de transición-
para la industria de aromáticos en cuanto a la tec-
nología y producción.

Para 1965, el benceno es el aromático que se
produce en mayor volumen a partir de fuentes del pe-
tróleo y carbón de piedra, es manufacturado en la -
mayoría de los países del mundo como materia prima-
para la fabricación de fibras sintéticas, plásticos,
elastómeros, nylon, etc. En ese entonces, los tipos
de procesos existentes para la elaboración de bence-
no eran:

1.- Recuperación de reformados	68%
2.- Dealquilación del tolueno	22%
3.- Hornos de coke	13%
4.- Plantas de etileno	5%
5.- Alquitrans	2%
	<hr/>
	100%

De los procesos existentes hay dos que deben-
ser discutidos, aquel con el cual se obtiene el ben-
ceno a partir de reformados catalíticos, y en el que
se emplea la hidrodealquilación del tolueno, ya que
el benceno obtenido por las plantas de etileno, se-
recupera básicamente por los mismos procedimientos-
con los cuales se obtiene de los reformados.

BENCENO A PARTIR DE REFORMADOS.-

Existen cinco etapas principales en la manu-
factura del benceno las cuales son mostradas en la-
figura 1. En la primera etapa, una fracción de las-
gasolinas (100-390°F), es alimentada a una unidad -

pretratadora con hidrógeno, con el fin de eliminar los compuestos sulfurados presentes, la necesidad de este tratamiento, varía según sea el carácter sulfurado del crudo.

En la segunda etapa, las gasolinas son separadas en una sección de destilación en tres diferentes corrientes:

- 1.- Pentanos y aceites ligeros, que incluyen a las gasolinas.
- 2.- La fracción que contiene C_6 , C_7 , C_8 , (150-300°F ASTM).
- 3.- Los C_9 y pesados entre los que también va gasolina.

Esta etapa es utilizada cuando se tiene como fin obtener el máximo en la producción de aromáticos, sin embargo, si este no es el caso, entonces se efectúa una destilación más compleja y severa, la cual deberá separar C_6 , C_7 y C_8 en fracciones individuales para alimentar una ó más fracciones y optimizar la producción de aromáticos de un determinado número de carbonos. Usualmente los C_6 , C_7 y C_8 , son reformados cuando se empieza a producir el benceno, sin embargo, cuando no se produce benceno, la unidad no deberá ser diseñada para reformar los C_6 , así como los C_6 aromáticos que no tienen un alto grado de octanaje y no justifican su reformado.

En la tercera etapa, los naftenos son convertidos a aromáticos, utilizando un catalizador de platino. Las condiciones de la reacción variarán según sea el proceso, pero lo más normal es que el reactor tra-

bajen dentro de un rango de temperaturas de 850 a - 900°F, y presiones de 200 a 800 psig., esta etapa, - también origina reacciones laterales indeseables co - mo lo es la isomeración y de hidrociclización las - cuales afectan notablemente el valor del octanaje - de las gasolinas.

Estas tres etapas, son empleadas en la mayo - ría de las refinerías con el fin de incrementar el valor de las gasolinas sin precindir, de la impor - tancia que tenga la fabricación de benceno. Sin - - embargo, las dos etapas siguientes, son utilizadas - únicamente cuando se van a producir grandes volume - nes de benceno de alta pureza.

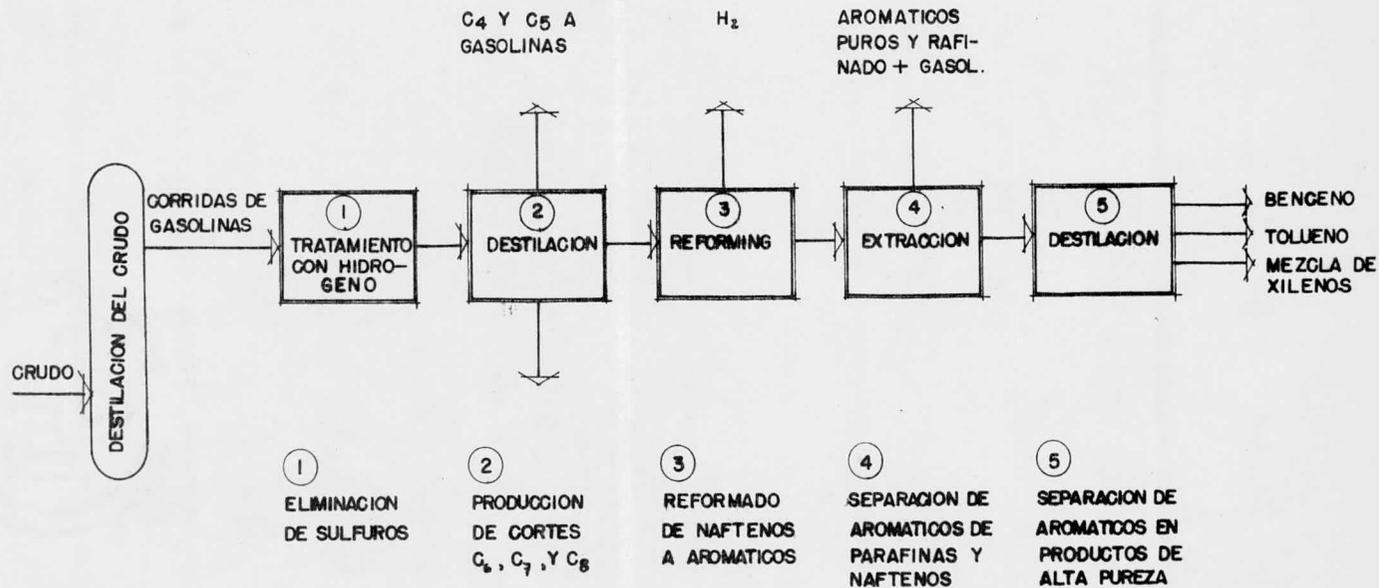
La cuarta etapa, consiste en la separación - de los aromáticos de los restos de parafinas y naf - tenos, por extracción con un solvente orgánico (pro - ceso Udex, Formex, DMSO, etc.)

La quinta y última etapa, es el fraccionamien - to final y la purificación del benceno.

BENCENO POR DEALKILACION DE TOLUENO.-

Supuestamente, resulta más económico dealki - lar tolueno que xilenos, debido a que se requiere - menor cantidad de hidrógeno, y también a que el to - lueno tiene un costo más reducido que el de los xi - lenos.

En los procesos de dealkilación, el hidróge - no es mezclado con el tolueno y esta alimentación - es llevada a la temperatura de reacción para cargar



FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO OBTENCION DE BENCENO EN UNA REFINERIA A PARTIR DE REFORMADOS

TESIS

1977

MA JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM



los al reactor. La efluente de ahí emanada, es enfriada y estabilizada con el fin de eliminar al hidrógeno que no entró en la reacción. Posteriormente, esta alimentación es llevada a otro estabilizador para separar a los hidrocarburos ligeros que se encuentran disueltos en el benceno. El producto benceno, de optimo grado de nitración, se recupera por la parte superior de la columna final. Los rendimientos, varían del 96 a 98% del teórico, de tal manera que se obtienen 80 galones de benceno por cada 100 galones de tolueno alimentado.

Siguiendo con los avances de la tecnología, tenemos que para 1972, el benceno es el aromático que se produce en mayor volumen a partir del petróleo y carbón de piedra, permaneciendo esta última como abastecimiento de reserva en la mayoría de los países productores.

El benceno, se sigue obteniendo a partir de los sedimentos de carbón de piedra, como un subproducto proveniente de los aceites ligeros de la carbonización en hornos de altas temperaturas para la producción de coke metalurgico y/o de la fabricación del gas de alumbrado. El rendimiento de estos métodos es obtener dos galones de benceno por cada tonelada de carbón de piedra, Los aceites ligeros obtenidos del carbón de piedra, son procesados no solamente por la destilación de alquitran, sino también por las destilerías petroquímicas. Del clásico pretratamiento a los aceites ligeros del carbón de piedra, lavado con ácido sulfúrico, neutralización con sosa cáustica, destilación, purificación, etc. se mencionan con detalle en-

el proceso Houdry Litol.

En resumen, nuevas técnicas de producción de acero, el aumento en los costos de los combustibles, inflación, etc. Han dado como resultado un efecto negativo en la disponibilidad del carbón de piedra como material. Sin embargo, se puede preveer que habrá una escasez de combustibles líquidos en el futuro, lo cual dejará la primacía a la licuefacción del carbón de piedra para la producción de benceno y sus derivados .

Podemos asegurar, que el contenido de benceno en fracciones aromáticas varía de acuerdo a la fuente abastecedora y a las condiciones de operación del proceso. En general, los aromáticos obtenidos de los aceites ligeros del coke, son ricos en benceno y pobres en xilenos (un análisis típico, muestra que contienen 77% de benceno, 17% de tolueno y 6% de xilenos). la fracción de aromáticos obtenida a partir de reformados es usualmente rica en xilenos, pero pobre en benceno (un análisis típico, muestra que contienen el 10% de benceno, 50% de tolueno y 40% de xilenos).

Las gasolinas de pirólisis, como materia-prima representan un camino muy conveniente para la recuperación de benceno, sin embargo, todo depende del tipo de alimentación utilizada como carga a las unidades de etileno.

Como un dato interesante podemos mencionar que la principal fuente productora de benceno en U.S.A. para 1971 fue, la de reformados catalíticos.

Cerca del 70% de la producción en este año, fue a partir de los reformados, otro 10% se obtuvo de las gasolinas de pirólisis.

Las gasolinas de pirólisis, un subproducto en la producción de olefinas, a partir de alimentaciones pesadas, según se ha pronosticado tiene de ser una de las mayores fuentes de producción de aromáticos para los años 70's, Para 1975, estas alimentaciones pesadas darán del 27 al 34% de la producción de aromáticos en U.S.A.

La dealkilación del tolueno ha cambiado a grandes pasos debido a gran demanda de benceno y a la infima diferencia de precios entre tolueno y benceno. Así, tenemos dos tipos de procesos de hidrodealquilación, la térmica y catalítica.

Las principales fuentes para obtener benceno en Europa Oriental, es a partir de reformados (33% de la producción total), (gasolinas de pirólisis 43% de la producción total) y el resto a partir de las destilerías de alquitran. Se incluye en el total de reformados el total de reformados y gasolinas de pirolisis algunos procesos de dealkilación. Debido, a que no solamente se dealkila el tolueno sino también, se hace la dealkilación de tolueno-xilenos para obtener benceno de alta pureza. La fuente más importante hasta ahora en Europa del Este, es la de las gasolinas de pirólisis. Debido, a que la producción de etileno la cual se basa en la nafta, crecerá al doble durante los siguientes 5 años, se deduce que la producción de benceno a partir de esta fuente, también aumentará.

La innovación tecnológica más reciente para obtener el benceno es producirlo, a partir de las plantas de etileno. De estas plantas, se obtienen las gasolinas de pirólisis como un subproducto que normalmente contienen del 40 al 80% de aromáticos, generalmente son inestables y deben ser sometidos a una hidrogenación apropiada, puede ser llevada a cabo para obtener aditivos para gasolinas, ó bien, pueden servir como una excelente fuente para la producción de aromáticos. Estos procesos de hidrogenación a bajas temperaturas, permiten que estas gasolinas de pirólisis, se procesen con el fin de obtener cualquiera de los tres resultados siguientes:

- 1.- Producción de gasolinas de alto grado de octanaje, en una hidrogenación selectiva de una etapa.
- 2.- Producción de aromáticos, hidrogenación en dos etapas seguidas de una extracción de aromáticos.
- 3.- Producción de benceno.- Una integración directa a la hidrogenación en dos etapas de una unidad de hidrodealkilación.

El proceso de hidrogenación en dos etapas fue desarrollado y dado a conocer por la Bayer. Diversos procesos de hidrogenación en dos etapas, para el tratamiento de gasolinas de pirólisis han sido desarrollados por las siguientes compañías: UOP, British Petroleum Kellogg, Huodry Gulf, IFP y la Bayer Lurgi, para los casos de obtener uno y/o dos.

En estos procesos de dos etapas, la primera consiste, en hidrogenar a las diolefinas. Las olefinas y compuestos sulfurados, son completamente hidrogenados en la segunda etapa. Debido, a que la hidrogenación de las gasolinas de pirólisis es relativamente simple, ya que se requieren temperaturas y presiones moderadas, este tipo de procesos resultan muy económicos.

Debido a la gran rapidez con la que se envicia o envenena el catalizador en la primera etapa, el problema común en este tipo de procesos es encontrar un catalizador que tenga una vida media larga para justificar la instalación de esta unidad.

Para 1970, se desarrolla un proceso, en el cual, se obtiene benceno directamente, a partir de las gasolinas de pirólisis, por la Mitsubishi, la cual combina el proceso de hidrogenación en dos etapas (Fase líquida a baja temperatura y la hidrogenación convencional en fase vapor), con su proceso de hidrodealkilación (MHC). Para producir benceno con una inversión mínima y rendimiento óptimo.

Las ventajas de este proceso desarrollado por la Mitsubishi Petrochemical Co.- Chiyoda Chemical Engineering and Construction Co. son:

- 1.- Extensos tiempos de corridas de la primera etapa, evitando el agotamiento de hidrógeno por polimerización ó decoking de corrientes de aire-vapor. Esto significa una gran importancia en la primera etapa, ya que no se pierde tan fácilmente el catalizador, haciendo que las condiciones de operación sean más

generosas en esta primera etapa que se efectúa en fase líquida.

2.- No es necesaria una recirculación parcial del producto hidrogenado, o la adición de aceites estables de lavado a la primera etapa del reactor, debido al alto valor de dienos en la alimentación (25-30%).

3.- La combinación directa de este proceso, con el MHC (hidrocracking e hidredealkilación); debido a las ventajas expuestas en 1 y 2, hacen posible esta fusión, en la cual, la corriente gaseosa también obtenida de la segunda etapa del reactor - pueda ser cargada directamente a una unidad de hidredealkilación.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO. - Esta combinación, es la más simple para convertir gasolinas de pirólisis a benceno en una sola etapa.

La efluente proveniente del reactor de la segunda etapa de hidrogenación, es cargada directamente a un horno, y de ahí al reactor MHC de hidredealkilación a la temperatura deseada.

En el reactor, los alquilaromáticos son hidredealkilados para producir benceno, y los hidrocarburos no aromáticos, son procesados principalmente a metano y etano. Sulfuro de hidrogeno y amonio, se producen en el reactor de hidrogenación los cuales no afectan a la reacción de hidredealkilación.

Económicamente, se obtienen ventajas ya que se logra la eliminación de un horno entre la primera y segunda etapa de hidrogenación, un sistema de gas recirculante, estabilizador y tanques intermedios de alimentación para hidredealkilación.

También el consumo de servicios, puede ser minimizado por la reducción del vapor consumido en el estabilizador, fuerza eléctrica para la compresora de recirculación de hidrógeno y combustible para el horno intermedio del proceso de hidrogenación.

Como se indicó anteriormente esta combinación patentizada ya en URSS, USA, Italia y Francia es posible debido a las siguientes características:

i.- Es innecesaria una recirculación del producto hidrogenado al primer reactor.

ii.- Se evita la eliminación intermedia de materiales pesados polimerizados en el catalizador o de coking del catalizador en el primer reactor.

iii.- La coexistencia de H_2S , NH_3 e hidrocarburos no aromáticos, no afecta de ninguna manera la trayectoria de hidrodealkilación NHC.

INVERSION Y SERVICIOS.- La inversión para una planta de hidrógeno para tratar 182000 toneladas métricas/año de gasolinas de pirólisis se muestra en la tabla 1, la cual incluye también el consumo de servicios.

TABLA 1: DATOS ECONOMICOS.-

BASES: 180,000 ton. métricas/año de gasolinas de pirólisis, 330 días laborables al año.

ALIMENTACION: $C_6 - C_9$

INVERSION: \$ USA 0.69 x 10⁶

SERVICIOS: (por barril de gasolinas de pirólisis).

FUERZA ELECTRICA:	KWH	1.17
VAPOR SATURADO:	(60 psig) lb	0.003
COMBUSTIBLE BTU x 10 ⁶		0
AGUA DE ENFRIAMIENTO (T = 18°F) USA GAL		259
* CONSUMO DE HIDROGENO scf/bbl		300

* El consumo de hidrógeno depende directamente del contenido de olefinas, diolefinas, azufre y nitrógeno contenidos en las gasolinas de pirólisis. Sin embargo, el azufre y nitrógeno son compuestos que generalmente esta en un porcentaje mejor de 1, Lo cual quiere decir que el control del consumo de hidrógeno, esta basado en las olefinas y diolefinas. El consumo estequimétrico de hidrógeno, puede ser fácilmente obtenido para varios valores de número de bromo en la alimentación.

Otra inovación que resulta interesante, - es la del proceso HDA, es decir obtener comercialmente el benceno no por la ruta antigua tolueno-benceno, sino por la nueva ruta nafta-etileno, que viene a representar una nueva fuente para producir benceno. Es un método que convierte benceno a partir de las gasolinas de pirólisis, el cual ha tenido - un gran éxito a partir de su debut comercial en 1969.

Debido a su gran capacidad para procesar alimentaciones en un amplio rango de composición, resulta verdaderamente importante este proceso, debido a - que se ha incrementado notablemente la construcción de plantas de etileno utilizando alimentaciones - nafténicas, para la producción de olefinas, así como de aceites ligeros; otras propiedades importantes que presenta el proceso son:

El valor intrínseco de los aromáticos, - como componentes de gasolinas y la gran utilidad - que tienen como materia prima para productos de interés vital.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- En el arranque, la alimentación previamente hidrogenada, e - hidroestabilizada, es mezclada con hidrógeno precalentado con la efluente del reactor HDA, y es cargada al desulfurador catalítico, en donde las olefinas son completamente hidrogenadas, pero los anillos aromáticos remanentes no son afectados, debido a - que catalizador empleado está sujeto a suabizar - las condiciones de operación.

La efluente caliente del desulfurador, - es mezclada con hidrógeno adicional y con una corriente de vapor de recirculación que contiene tolueno - no convetido y aromáticos pesados.

La mezcla es precalentada con la efluente del reactor HDA y después calentada en un horno - antes de ser alimentada al reactor HDA.

Esta unidad, es una cámara abierta exenta de catalizador, en su interior, los alquilaromáticos son convertidos a benceno, mientras los no aromáticos son convertidos por hidrocracking a hidrocarburos ligeros. Debe existir un control en la temperatura de la reacción exotérmica por la localización de zonas de apagado en lugares extratégicos.

El vapor que sale del reactor, es apagado por la efluente proveniente de la batería de flasheo, y enfriada antes de ser separada en fase líquida y vapor. Parte del vapor que sale por la parte superior de esta columna es enviada a la unidad de concentración de hidrógeno, la cual separa a los hidrocarburos ligeros del hidrógeno y el resto del vapor es utilizado como hidrógeno de recirculación y apagado para el reactor HDA.

El líquido obtenido por la batería de flasheo, en compañía con los aromáticos condensados en la unidad de concentración de hidrógeno, son enviados a un estabilizador el cual desecha a los hidrocarburos ligeros por la parte superior, para ser empleados como combustibles.

Los fondos de este estabilizador, son enviados a una torre de arcillas, en donde el resto de insaturados son eliminados con el fin de obtener aprobatorias las pruebas de color en el lavado ácido del producto.

COSTOS E INVERSION. - Los costos de manufacturación para dos tipos de alimentaciones son presentados en la tabla siguiente:

Mano de obra.- \$60,000.00/año dollar, 2 hombres/cambio. Supervisión, asesorías y mantenimiento son del 150% sobre costos de mano de obra ó sea de - - - - \$90,000.00/año dollar.

La inversión estimada para una planta con una capacidad de 3,000 bbl/día de gasolinas de pirólisis es:

CASO 1.- Alimentación \$2.6 x 10⁶ dollar.

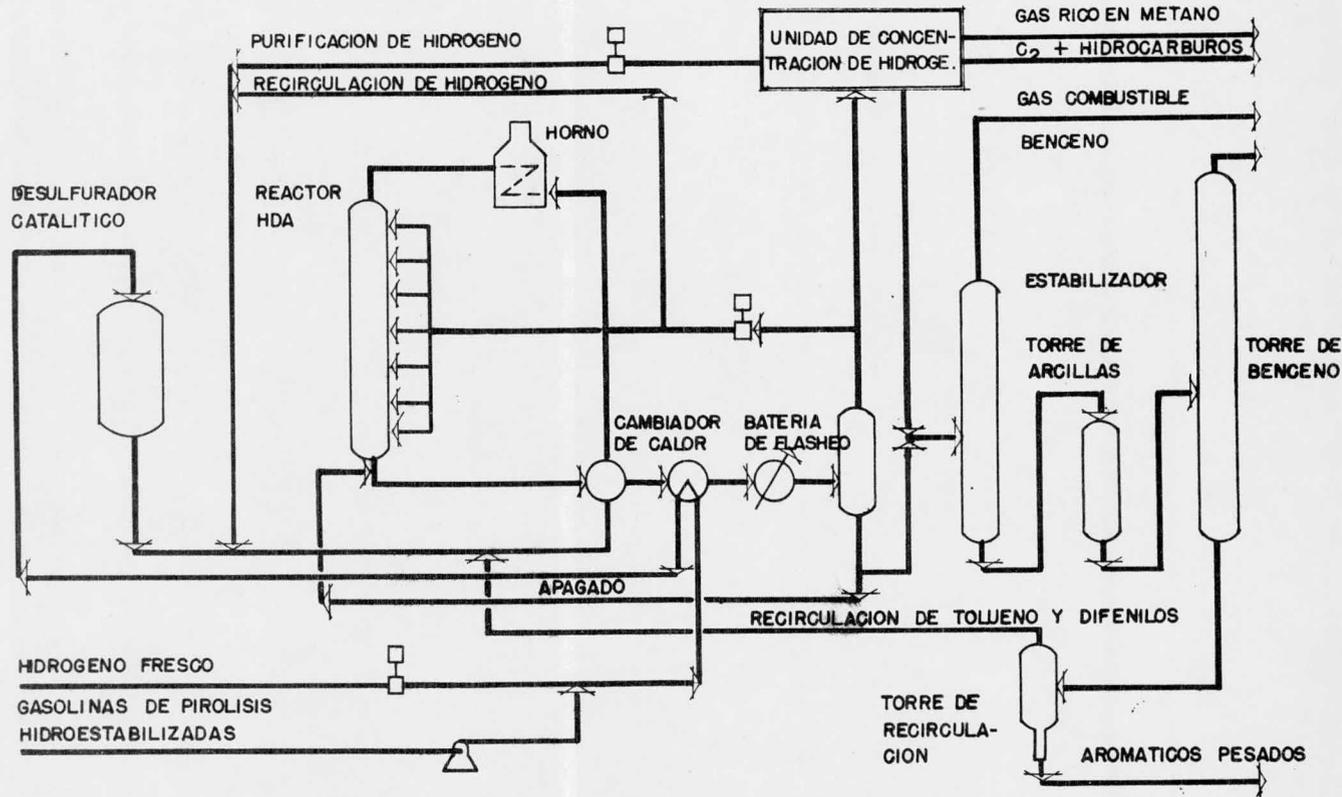
CASO 2.- Alimentación \$2.8 x 10⁶ dollar.

TABLA A.- COSTOS DE PRODUCCION DE BENCENO
(cents/galón dollar)

SERVICIOS	CASO 1 90% de aromáticos	CASO 2 70% de aromáticos
ENERGIA ELECTRICA (\$ 0.009/kwh)	0.33	0.46
VAPOR (\$ 0.50/1000 lb)	0.03	N I L
AGUA DE ENFRIAMIENTO (\$ 0.015/1000 gal.)	0.01	0.02
COMBUSTIBLE (\$ 0.20/MM BTU)	0.12	0.17
SUBTOTAL	0.49	0.65
CATALIZADOR Y OTROS SERVICIOS		
CAT. PARA DESULFURAR	0.01	0.01
ARCILLAS	0.02	0.02
TAMIZ MOLECULAR	0.01	0.01
SUBTOTAL	0.04	0.04

TABLA A.- *Continúa.-*

MANO DE OBRA, ASESORIAS Y SUPERVISION	0.44	0.57
MANTENIMIENTO, SEGUROS E IMPUESTOS	0.40	0.64
INTERESES Y DEPRECIACION	1.04	1.39
SUBTOTAL	1.96	2.60
TOTAL	2.49	3.29



FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO HDA (INNOVACIONES TECNOLOGICAS)

TESIS

1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM



En cuanto al ciclohexano, que es un producto petroquímico con un prometedor futuro debido a - que ha originado una gran expansión en su mercado - internacional, prometiendo cada vez más el descubrimiento de prospectos favorables de uso.

Propiamente llamado "benceno del futuro", - el ciclohexano se consume con un incremento del 13% anual para el período comprendido entre 1975 y 1970. De aquí, resulta que la demanda para el año de 1970 en USA fuera de 460 millones de galones contra 250 requeridos en 1965 .

El ciclohexano, es obtenido a partir de dos fuentes principales :

- | | |
|--|-----|
| 1.- Hidrogenación del benceno | 85% |
| 2.- Fraccionamiento de corrientes del petróleo | 15% |

La Phillips es la única compañía que obtiene el ciclohexano por fraccionamiento de las corrientes del petróleo, aunque anteriormente otras compañías como la Humble Oil, Shell y Richfield utilizaron este procedimiento .

Originalmente, estas compañías producían ciclohexano con una pureza del 85%, pero debido a los requerimientos, se incrementó la pureza a un 95% por medio de la hidrogenación del benceno debido a que en este tipo de procesos se efectúa una isomerización de ciclopentano a ciclohexano .

La phillips produce en la actualidad un ciclohexano de pureza comparable con el que producen los procesos de hidrogenación de benceno. Se piensa que esta compañía, se ha extendido con el fin de trabajar - con una gran variedad de alimentaciones para la recuperación de ciclohexano en la planta localizada en Sweeny incluyendose una unidad e hidrogenación de benceno. De cualquier manera, se duda que cualquier otra compañía tenga el suficiente material nafténico para recuperar ciclohexano comercialmente por medio de este proceso, y por lo tanto, toda fútura -- expansión será bajo la ruta de hidrogenación de benceno. Así tenemos, que para 1970 esta ruta produce el 85% del ciclohexano consumido en USA.

Los detalles del fraccionamiento de la - Phillips no han sido publicados. La mayoría de los - productores de ciclohexano en USA, excepto la - - Du pont, emplean la fase líquida en el proceso de - hidrogenación. La Du pont, utiliza un proceso en fase vapor obteniendose los mismos resultados que - - obtienen las demás compañías.

En general, la conversión de benceno a - ciclohexano, es estequiométrica. En la mayoría de - los procesos, el benceno es sometido a una hidrogenación bajo una gran variedad de catalizadores los cuales no deben permitir reacciones laterales originadas por las altas temperaturas que se necesitan para procesar al benceno (660°F) sin que ocurran - crackings ó rearrreglos en los anillos.

El benceno, debe ser convertido a ciclohe

xano preferentemente con platino, paladio o catalizadores semejantes y por lo general es utilizado - un solvente ácido. Se requieren altas temperaturas, debido a la reducción de materiales tales como el níquel, cobre, cobalto, etc. Sin embargo, otros metales son más efectivos para estos menesteres, pero debido a su alto costo, son admitidas las actividades de estos, ocasionando pérdidas tales como la reducción del níquel.

La hidrogenación, es relativamente fácil. Sin embargo, el reactor catalítico debe ser diseñado de tal manera, que se elimine el calor ocasionado por la naturaleza exotérmica de la reacción:



$$\Delta H (77^\circ\text{F}) = - 88,650 \text{ BTU/lb mol.}$$

El cambio de energía libre, para la hidrogenación de benceno a ciclohexano en fase vapor, puede ser representada como $\Delta F = - 94,700 + 94.6 T$ BTU/lb mol.

En donde $T = ^\circ\text{R}$; si $F = 0$, entonces $T = 1,000^\circ\text{R}$ (540°F), existiendo una pequeña diferencia en el cambio de energía libre cuando el proceso se efectúa en fase líquida.

En una hidrogenación comercial, con condiciones de presión de 300 a 500 psig y temperaturas de 300 a 500°F, puede mantenerse un equilibrio dinámico, conteniendo en el producto 0.01% de benceno.

Cineticamente, la hidrogenación del benceno, es una reacción de primer orden con respecto a la presión del hidrógeno y de orden 0 con respecto a la concentración del benceno. Sin embargo, cabe hacer notar, que con catalizador de níquel, el orden de la reacción con respecto a la presión del hidrógeno cambia de orden 0 (abajo de 230°F) a orden primero (arriba de 390°F). Conforme se aumenta la temperatura este cambio en el orden indica una evidencia probable de que la molécula de benceno es más vigorosamente absorbida que el hidrógeno a bajas temperaturas (300 a 360°F), pero esta relación, resulta inversa al aumentar la temperatura.

A principios de siglo los investigadores estaban seguros que esta hidrogenación, solamente podría efectuarse en fase vapor utilizando un catalizador. Pero esta teoría fue rechazada en 1906 por el Ipatieff Chemist de Rusia. Ahora, gracias a esta innovación las unidades comerciales son diseñadas para laborar en fase líquida y una mezcla de fases en la reacción.

Existen dos posibles mecanismos para la hidrogenación de benceno. De acuerdo a un mecanismo conocido como el de interacción adyacente, dos moléculas son adsorbidas en sitios adyacentes mediante una quimiadsorción de monocapa, después de la interacción en la monocapa es desabsorbido el producto.

La segunda posibilidad, es que una de las especies reactivas es quemiadsorbida en la superficie del catalizador las moléculas de otras especies de reactivos van a la fase gaseosa por las fuerzas-

de Van der Walls [este mecanismo, ha sido llamado de interacción - quemiadsorción por fuerzas de Van der Walls].

Comercialmente, los mecanismos de reac - ción no tienen una gran diferencia, el espacio- ve locidad en el reactor es siempre ajustado para obtener el equilibrio de conversión óptima estequiométrica. Una de las consideraciones más importantes en esta industria, es el evitar el envenenamiento del catalizador con los compuestos sulfurados, cuando es utilizado el níquel. Estudios en el labo ratorio, indican que 0.0002 lb de tiofeno por cada libra de níquel originan un decremento hasta de un 50% en la velocidad de hidrogenación. Aparentemente, el tamaño de los cristales de níquel determina el contenido de sulfuros (depende directamente del número de centros activos), pero la inactividad - completa, ocurrirá, cuando la contaminación de sul furos llegue a un nivel de 0.0005 a 0.0030 lb/lb - de níquel. Aún más, altos niveles de contaminaciones de sulfuros (0.033 lb de tiofeno/lb de níquel), causan la retención permanente de sulfuros en el catalizador aún despues de reactivarlo.

El 0.01% de tiofeno en el benceno, es - suficiente para envenenar al catalizador durante la hidrogenación en fase vapor a 350°F. Subsecuente^{mente}, el tratamiento con hidrógeno no restaura ría su actividad.

El catalizador comercial para hidrogena ción es utilizado con las siguientes consideracio nes:

- Contener sobre el 33% en peso de níquel, sobre un soporte óxido-refractario.

- Los reactores preferentemente deben de ser de lecho fijo.

Basicamente, existen dos tipos de proceso que se diferencian unicamente por la forma de eliminar el calor de la reacción del reactor, algunos emplean agua de enfriamiento para generar vapor como el Scientific Design, otros utilizan directamente un vaporizador para la alimentación benceno y recirculación como el UOP'S Hydrar.

Cuando se emplea una mezcla de fases, la única diferencia viene a ser el catalizador que en este caso será de platino.

La Chemetron Co., ha publicado datos sobre la hidrogenación en fase vapor, en este método se obtiene ciclohexano con una pureza del 99.5% en volumen, utilizando un catalizador de níquel y un rango de temperaturas de 300-400°F y presión atmosférica con un espacio-velocidad de 1000 para el hidrógeno, y un espacio-velocidad para el benceno líquido de 0.4 y una relación molar de 9.0-9.5 de hidrógeno a benceno.

Los resultados obtenidos en una planta piloto en un reactor isotérmico con presiones que variaban de 1 a 35 atm., indicaron que el espacio-velocidad es crítico a 300°F con un espacio-velocidad de benceno líquido de 0.4 a 0.9.

Incrementando la presión de 1 a 3.5 atm--no mejoraba la conversión a 300°F. Pero si, permitía el uso de altas temperaturas, las cuales, no son convenientes a los rendimientos de espacio-tiempo. La hidrogenación de mezcla de fases estudiada por la Chemetron Co. indica, que el proceso es similar, lo único que varía viene a ser el catalizador y el uso de una porción líquida del producto como recirculación para lograr una mayor efectividad en el control de temperaturas del proceso.

El calor de la reacción, es eliminado por la vaporización de la fase líquida, dejando una porción apreciable del producto en la fase vapor a la salida del reactor. Un enfriador a la salida, para separar el producto líquido del gaseoso, puede ser diseñado de una manera muy simple y junto con la recirculación, eliminar a los cambiadores de calor, chaquetas de enfriamiento por agua, enfriadores y equipos de precalentamiento y/o vaporización.

Pruebas en un reactor adiabático a 500 p/sig y temperaturas de 515 - 550 °F, produjeron ciclohexano con una pureza del 99.8 % en volumen. Con una alimentación mezclada de benceno-ciclohexano (17.5% en volumen de benceno), fue tratada a un espacio-velocidad de hidrógeno de 5800 y un espacio-velocidad de benceno líquido de 2.0 .

Recientemente, el Instituto Frances del Petróleo desarrollo un proceso de hidrogenación - en fase líquida, el cual ha sido detallado en el capítulo. I

Proceso Extracción con P.A. .- [G. Nettes -
heim Pulheim,
Western Germany]

APLICACION .- Este proceso desarro-
llado en Alemania del Este, se utiliza para la ob-
tención de ciclohexano de alta pureza (99.9%) a
partir de fracciones obtenidas en las gasolinas de
pirólisis con un rendimiento del 97% . El proceso,
se efectua mediante una destilación extractiva con
un solvente llamado P.A. [fenoxietanol] el cual
tiene las siguientes propiedades :

- . Volatilidad relativa de 2 : 1 , [2,
4 dimetil pentano/ ciclohexano]
- . Viscosidad de 2.3 cp a 80 °C .
- . Solución energética, con alto gra-
do de isooctano, 13 a 80 %.
- . Magnífica estabilidad térmica y quí-
mica, algo miscible en agua y buen pro-
ducto técnico.

En la aplicación de este nuevo solven-
te, el ciclohexano, es aislado del contenido nafté-
nico de las gasolinas por una apropiada destilación
y tratamiento térmico. Este ciclohexano que se obtie-
ne de las gasolinas de pirólisis, es muy adecuado
para la fabricación de poliamidas .

INSTALACIONES ECONOMICAS : Para una planta de etileno basada en nafta que produce 100,000 ton/año resulta lo suficientemente capaz para producir cerca de 25,000 ton/año de ciclohexano, lo cual es una magnífica justificación económica para su instalación. La hidrogenación de una fracción de benceno, seguida por una extracción y purificación necesita menos hidrógeno que una extracción cualquiera de benceno e hidrogenación, o que una hidrogenación integral de gasolinas de pirólisis.

DESCRIPCION DEL PROCESO . - Cuando se produce ciclohexano, utilizando como solvente al fenoxietanol (P.A.) se requieren las siguientes etapas :

- i.- Separación o aislamiento de la fracción de benceno por destilación.
- ii.- Hidrogenación completa para esta fracción.
- iii.- Separación o aislamiento del ciclohexano por una destilación extractiva y purificación .

Debido, a que la fracción de benceno ya contiene algo de ciclohexano (del 3 al 5 % en volumen), es muy factible producir ciclohexano, utilizando menos hidrógeno que en cualquier proceso de hidrogenación selectiva .

El benceno obtenido por las gasolinas

de pirolisis, es completamente hidrogenada en un reactor con catalizador de niquel o metal precioso, el producto, es entonces extraido con P.A. el cual es alimentado por la parte superior de la torre a contracorriente. Los productos ligeros, son eliminados y parte condensados para efectuar un reflujo y favorecer asi la extracción. Vapor y/o producto del separador son llevados a la parte inferior de la columna de extracción, y asi facilitar el control de temperaturas en el fondo.

Ciclohexano, componentes de alto punto de ebullición y agua, son extraidos por el P.A. y los demas hidrocarburos son alimentados. Despues de una deshidratación del P.A. en una sección de vacío, es retornado a la destilación extractiva.

El P.A., demostro ser muy estable, ya que opero en una planta piloto durante varios meses sin que fuera necesario cambiarlo.

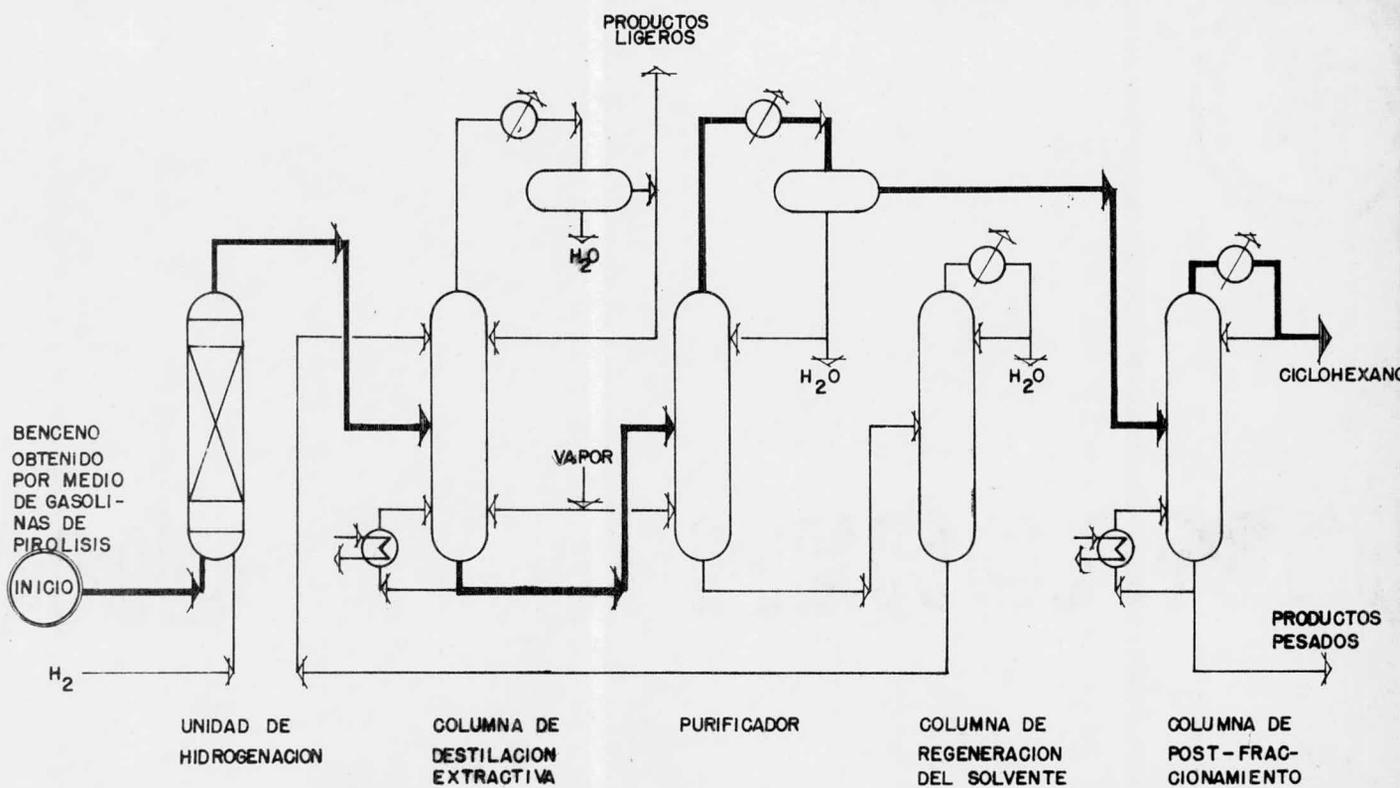
Los hidrocarburos obtenidos del separador, son llevados a la columna de purificación con el ciclohexano puro (99.9%) y extraidos por la parte superior, y los productos más pesados descargados con los fondos. La columna de destilación extractiva opera a una atmosfera de presión.

RENDIMIENTOS . - El rendimiento del ciclohexano es del 97% con una pureza del 99.9% Bajo las condiciones descritas anteriormente, la concentración del ciclohexano en los productos ligeros, es cerca del 15%, pero puede ser reducida -

aun mas, aumentando el número de platos .

En la parte superior de la columna de destilación extractiva en la cual existe una concentración hasta del 40% de metilciclopentanos, ha-
ce que sea posible incrementar el rendimiento de ciclohexano por extracción de este concentrado , el cual puede isomerizarse y ser recirculado a la co-
lumna de extracción.

La cantidad de P.A. requeridas en el sistema de extracción, dependerá directamente de la concentración de ciclohexano y metilciclopentano en la alimentación .



FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO EXTRACCION DE CICLOHEXANO CON P.A.

TESIS

1977

MA JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM



CAPITULO IV . - ESTUDIO DE LA CAPACIDAD INSTALADA

Puede decirse que la tecnología comenzó a -- cobrar una significación apreciable en el desarrollo industrial y por lo tanto en la estructura de la mayoría de los países desde fines del siglo pasado, pero propiamente no fué hasta el presente siglo, cuando la tecnología en forma vertiginosa se constituye en el factor más importante y decisivo en configurar la fisonomía de la civilización contemporánea.

En los siglos XVIII y XIX, las tres principales tecnologías del hombre eran la Agricultura, las Artes Mecánicas, antecesoras de las actuales ingenierías y la Medicina. Estas tecnologías estaban más adelantadas que las ciencias y eran casi independientes de ellas, ya que en gran parte estaban basadas en conocimientos puramente empíricos baste citar como un ejemplo muy ilustrativo de esta situación que la máquina de vapor inventada por James Watt operó por más de 70 años antes de que se formulará la explicación científica de su comportamiento termodinámica debida a Clausius y Kelvin.

Estos antecedentes desmienten en cierta forma la idea que a veces se suele tener de considerar a la tecnología como hija de la ciencia, ya que en buena parte las innovaciones tecnológicas han precedido a la ciencia transformando en unas cuantas décadas la vida del hombre y dando al mundo una civilización singular: La "Civilización tecnológica", que actualmente padecemos.

El establecimiento de fronteras o líneas divisorias precisas entre investigación científica pura, básica o fundamental, investigación científica -

aplicada e investigación tecnológica, no resulta en - todos los casos factible ni quizás conveniente. El des cubrimiento de nuevos fenómenos o nuevas leyes natura les abre siempre estos campos de aplicación práctica y cualquier nuevo resultado científico, es generalmen te estudiado por especialistas en "ciencia aplicada"- para encontrarle aplicaciones tecnológicas.

Las Innovaciones Tecnológicas deben estar en - focadas hacia la acción, aportando las herramientas - materiales que el hombre necesita para controlar y - utilizar las fuerzas y recursos de la naturaleza, pa - ra su propio beneficio.

Las Innovaciones Tecnológicas por su parte, - han alcanzado un alto grado de especialización y a la vez de integración, pero quizás el fenómeno más carac terístico que ha experimentado es que el siglo XX la tecnología se ha ido institucionalizando, es decir el trabajo que originalmente hacían individuos aislados, muchos de ellos autodidactas, en la actualidad se lle va a cabo en su totalidad en forma sistemática y orga nizada en Universidades, Institutos y Escuelas Tecno - lógicas.

La tecnología actual esta practicamente en su totalidad basada en la Ciencia y la metodología y - técnicas empleadas en la investigación de ambos campos tienen muchos puntos de similitud y coincidencia y, - por lo menos en algunos casos tienen una influencia - decisiva en el éxito o fracaso resultante en cualquier país.

Por lo tanto en relación a los derivados del - petróleo, tiene sentido hablar de tecnología de un -

país determinado, más que en la medida que en dicho país haya asimilado el acervo de conocimientos y experiencias requeridos para resolver con sus propios recursos humanos y materiales los problemas tecnológicos que tenga que afrontar. Esto naturalmente no excluye la necesidad de una continua comunicación e intercambio y uso de conocimientos, recursos y experiencias tomados del medio exterior en la medida que se requiera ya que en materia de tecnología la completa autosuficiencia y el aislamiento absoluto no son ni posibles ni convenientes, aún para los países más avanzados y poderosos del orbe.

Consideramos que las etapas que se han de recorrer conducentes a lograr las condiciones necesarias para poder realizar con éxito desarrollos tecnológicos aplicables a nuestra industria petroquímica son las siguientes:

- 1.- La planeación y creación del organismo adecuado a desempeñar las funciones de impulsar el desarrollo tecnológico de la Industria Petrolera Nacional.
- 2.- La construcción y puesta en marcha de instalaciones, equipos, laboratorios y facilidades requeridas.
- 3.- Integración y organización de los cuadros de trabajo y selección, capacitación e instrucción de personal responsable de las diversas funciones en especial de investigadores en los diversos campos de especialización.
- 4.- Conocimiento a fondo de la industria pe-

trolera y familiaridad con sus operaciones y problemas.

- 5.- *Asimilación y adaptación a las circunstancias propias de la tecnología petroquímica existente, información al día de sus avances y dominio de la metodología de la investigación, para estar en condiciones de desarrollar tecnologías propias, que sean aplicables a la resolución de problemas locales y que permitan sustituir la técnica importada.*

Las necesidades de productos petroquímicos han crecido en los últimos años con una de las tasas más elevadas; las inversiones realizadas y programadas por el sector privado son cuantiosas y requieren del respaldo de la producción de Petróleos Mexicanos para no depender del suministro extranjero (61).

En México la capacidad instalada en el área petroquímica durante 1975 creció en 191,000 toneladas anuales al subir de $4,059 \times 10^6$ a $4,250 \times 10^6$ ton. lo que significa un 4% de aumento . La producción de productos petroquímicos mejoró en 22% con respecto al año de 1974. La capacidad instalada creció en 70% en los cinco últimos años, en que se produjeron $13,678 \times 10^6$ toneladas con valor comercial de $\$ 16,861,00 \times 10^6$

A continuación se presentan una serie de tablas y gráficas obtenidas de fuentes de información de bastante confiabilidad en las cuales se especifican claramente las tendencias a aumentar la capacidad instalada en la producción de benceno y ciclohexano.

TABLA 1.- Producción mundial de benceno 1000ton./año

	1965	1970
Norteamérica	2,972	4,003
Lafta	51	140
Europa del Este	1,068	2,760
Europa Occidental	1,783	3,500
Asia-Oceanía	422	1,660
Otros	90	102
TOTAL	6,386	12,165

TABLA 2.- Demanda del benceno en USA

	MM Galones	
	1975	1980*
Consumo doméstico		
Estireno	709	1,153
Fenol	292	499
Ciclohexano	195	239
Anilina	62	84
Anhídrido maleico	68	104
Otros	95	133
Exportación (principalmente derivados)	126	89
TOTAL	1,545	2,301

*Cifras estimadas.

TABLA 3.- Usos del benceno en USA en MM gal/año

DEMANDA	1967	1968	1969	1970	1971	1972
Estireno	364	403	510	477	486	630
Fenol	162	194	218	227	201	200
Ciclohexano	156	202	220	181	167	226
Detergentes						
Alkilicos	49	57	40	42	39	34
Anilina	30	32	41	49	41	48
Anidrido maleico	31	34	37	40	42	46
Misc y fluc inv.	107	15	89	121	91	72
Exportación	98	83	92	70	43	26
TOTAL	996	1,020	1,246	1,186	1,110	1,282
Abastecimientos						
Producción	969	1,000	1,185	1,134	1,022	1,156
Importaciones	27	20	61	52	77	126
TOTAL	996	1,020	1,246	1,186	1,110	1.282

TABLA 4.- Productores de ciclohexano en USA hasta 1966

COMPANIA	LOCALIZACION	PROCESO	CICLOHEXANO galones/año
Ashland	Catlettsburg, Ny.	Hidrogenación fase liq.	20 x 10 ⁶
Continental	Ponca City Okla	Hidrogenación fase liq.	40 x 10 ⁶
Dupont	Belle W. Va.	Hidrogenación fase vap.	15 x 10 ⁶
	Orange, Tex.	Hidrogenación fase vap.	15 x 10 ⁶
Gulf	Port Arthur, Tex.	Hidrogenación fase liq.	30 x 10 ⁶
Phillips	Borger, Tex.	Fraccionamiento de petrol	30 x 10 ⁶
	Sweeny, Tex.	Fraccionamiento de petrol	45 x 10 ⁶
Pontiac	Corpus Christi, Tex.	Hidrogenación fase liq.	12 x 10 ⁶
Richfield	Watson, Calif.	Hidrogenación fase liq.	10 x 10 ⁶
Signal	Houston, Tex.	Hidrogenación fase liq.	12 x 10 ⁶
South Hampton	Silsbee, Tex.	Hidrogenación fase liq.	3 x 10 ⁶
Union Oil	Smiths Bluff, Tex.	Hidrogenación fase liq.	30 x 10 ⁶
TOTAL			287 x 10 ⁶

..... TABLA 4.- *Continúa.* CAPACIDAD ADICIONADA PARA EL AÑO DE 1967

COMPANIA	LOCALIZACION	PROCESO	CICLOHEXANO galones/año
Cosden	Big Spring, Tex.	Hidrogenación fase liq.	8 x 10 ⁶
Enjay	Baytown, Tex.	Hidrogenación fase liq.	18 x 10 ⁶
Eastman	Long View, Tex.	Hidrogenación fase liq.	3 x 10 ³
Texaco	Port Arthur, Tex.	Hidrogenación fase liq.	30 x 10 ³
TOTAL			59 x 10 ⁶
GRAN TOTAL PARA 1967			346 x 10 ⁶

TABLA 5.- PRODUCTORES DE BENCENO EN U.S.A. A PARTIR DEL PETROLEO

COMPANIA	LOCALIZACION	TIPO DE PROCESO	CAPACIDAD galones/año (197
Amoco Chemicals	Texas, City.	Reformados	105 x 10 ⁶
Ashland Oil	Catlettsburg, Ky	Reformados	14 x 10 ⁶
		Dealkilación (HDA)	20 x 10 ⁶
		Alkitranes (*)	36 x 10 ⁶
		Reformados	12 x 10 ⁶
	Harriet, N. Y.	Alkitranes (*)	14 x 10 ⁶
Atlas Processing	Seveport. La.	Reformados	11 x 10 ⁶
Atlantic Richfd.	Houston, Tex.	Reformado y Transalk.	42 x 10 ⁶
	Watson, Calif.	Reformados	18 x 10 ⁶
Brthis Petroleum	Port Arthur, Tex.	Dealkilación (HDA)	18 x 10 ⁶
Charte Intern'l Oil	Houston, Tex.	Reformados	6 x 10 ⁶
Cities Service	Lake Charles, La.	Reformados	25 x 10 ⁶
Constal States	Corpus Christi, Tex.	Dealkilación (HDA)	57 x 10 ⁶
		Reformados	8 x 10 ⁶
Continental Oil	Lake Charles, La.	Reformados	7 x 10 ⁶
	Ponca City, Okla.	Reformados	7 x 10 ⁶
Cosden	Big Spring, Tex.	Dealkilación (HDA)	20 x 10 ⁶
		Reformados	10 x 10 ⁶

....

..... TABLA 5.- Continua.-

COMPANIA	LOCALIZACION	TIPO DE REACCION	CAPACIDAD
Crown Central	Pasadena, Tex.	Dealkilación (HDA)	17 x 10 ⁶
		Reformados	5 x 10 ⁶
Dow Chemical	Bay City, Mich.	Dealkilación (HDA)	20 x 10 ⁶
		Alkitranes (*)	10 x 10 ⁶
El Paso Natural G.	Freeport, Tex. Odessa, Tex.	Dealkilación (HDA)	30 x 10 ⁶
		Reformados	10 x 10 ⁶
Gulf Oil	Port Arthur, Tex. Philadelphia, Pa. Bellachase, La.	Reformados	40 x 10 ⁶
		Dealkilación (HDA)	12 x 10 ⁶
		Dealkilación (HDA)	45 x 10 ⁶
Enjay Chemical	Baytown, Tex. Baton Rouge, La.	Reformados	23 x 10 ⁶
		Dealkilación (HDA)	50 x 10 ⁶
		Reformados	25 x 10 ⁶
Kyso (Std Oil Ken)	Pascagoula, Miss.	Reformados, gasolinas de pirólisis	60 x 10 ⁶
		Dealkilación (HDA)	50 x 10 ⁶
		Reformados	14 x 10 ⁶

....

..... TABLA 5.- Continua.

COMPANIA	LOCALIZACION	TIPO DE PROCESO	CAPACIDAD
Leonard	Mt. Pleasant, Mich.	Reformados	14 x 10 ⁶
Marathon	Texas City Tex.	Reformados	6 x 10 ⁶
	Detroit, Mich.	Reformados	6 x 10 ⁶
Mobil	Beaumont, Tex.	Reformados	58 x 10 ⁶
Monsanto	Alvin, Tex.	Dealquilación (HDA)	25 x 10 ⁶
		Gasolinas de pirólisis	45 x 10 ⁶
Phillips	Sweeny, Tex.	Reformados	22 x 10 ⁶
Pontiac (Unión Pac)	Corpus Christi, Tex.	Reformados	10 x 10 ⁶
Shell Oil Co.	Houston, Tex.	Reformados Gasolinas de pirólisis	65 x 10 ⁶
	Odessa, Tex.	Dealquilación (HDA)	15 x 10 ⁶
	Wilmington, Cal.	Reformados	3 x 10 ⁶
	Wood River, Ill.	Reformados	15 x 10 ⁶
		Alkitranes (*)	4 x 10 ⁶
		Reformados	35 x 10 ⁶
Skelly Oil Co.	El Dorado, Tex.	Alkitranes (*)	2 x 10 ⁶
		Reformados	10 x 10 ⁶

....

..... TABLA 5.- Continua

COMPANIA	LOCALIZACION	TIPO DE REACCION	CAPACIDAD
South Hampton	Silsbee, Tex.	Dealkilación (HDA)	6 x 10 ⁶
Southwestern	Corpus Christi, Tex.	Reformados	6 x 10 ⁶
Std of Calif.	El Segundo Calif.	Reformados	25 x 10 ⁶
	Richmond, Calif.	Reformados	15 x 10 ⁶
Sun Oil, Co.	Marcus Hook, Pa.	Reformados	16 x 10 ⁶
	Tulsa, Okla	Dealkilación (HDA)	14 x 10 ⁶
		Reformados	11 x 10 ⁶
	Corpus Christie, Tex.	Dealkilación (HDA)	18 x 10 ⁶
		Reformados	10 x 10 ⁶
Tenneco	Chalmette, La.	Reformados	10 x 10 ⁶
Texaco	Port Arthur, Tex.	Reformados	50 x 10 ⁶
	Westuille, N.J.	Reformados	30 x 10 ⁶
Union Carbide	Taft, La.	Gasolinas de pirólisis	100 x 10 ⁶
Union Gas Allied	Winnie, Tex.	Reformados	24 x 10 ⁶
Union Oil (Amsco)	Lemont, Ill.	Reformados	24 x 10 ⁶
		Alkitranes (*)	18 x 10 ⁶
Versicol	Marshall, Ill.	Reformados	3 x 10 ⁶
GRAN TOTAL			1552 x 10 ⁶

(*) Procesamiento de aceites ligeros del alkitran.

TABLA 6.- PRODUCTORES DE BENCENO A PARTIR DEL ALKITRAN EN U.S.A.

COMPANIA	LOCALIZACION	CAPACIDAD
Armco, Stell	Middletown, Ohio	3 x 10 ⁶
	Houston, Tex.	1 x 10 ⁶
Bethlehem Steel	Sparrows Point, Md.	13 x 10 ⁶
	Bethlehem, Pa.	4 x 10 ⁶
Colorado Fisel Ad Iron	Pueblo Colo	2 x 10 ⁶
Diamond Alkali	Painesville Ohio	0.6 x 10 ⁶
Interlake Iron	Toledo Ohio	1 x 10 ⁶
Jones And Laughlin	Aliquippa, Pa.	4 x 10 ⁶
	Pittsburg, Pa.	5 x 10 ⁶
Lone Star Steel	Dalingerfield, Tex.	1 x 10 ⁶
Republic Steel	Gadsden, Ala.	2 x 10 ⁶
	Thomas, Ala.	0.3 x 10 ⁶
	Cleveland Ohio	5 x 10 ⁶
	Youngstown, Ohio	4 x 10 ⁶
	Warren, Ohio	1 x 10 ⁶
U.S. Steel	Clairton, Pa.	41 x 10 ⁶
	Geneva, Utah	3 x 10 ⁶
Woodward, Iron	Woodward, Ala.	2 x 10 ⁶
	Alton Park, Tenn	0.7 x 10 ⁶
TOTAL		104 x 10 ⁶

CAPITULO V . - ESTUDIO DE MERCADO

En meses recientes el señor Director de Petroleos Mexicanos anunció que las reservas probadas de hidrocarburos de nuestro país ascienden a 14,000 millones de barriles, que al ritmo actual de consumo son suficientes para 33 años. Con estos datos se pone de manifiesto la dinámica de la industria petrolera que hoy en día continúa siendo la principal industria del país; sus programas de expansión la ubican ya a la altura de las principales industrias petroleras del mundo. Para el año de 1982 la industria petrolera ha anunciado que la producción de crudo y líquidos extraídos del gas natural se duplicará alcanzado un volumen de 2.2 millones de barriles diarios. Contemplando la exportación en ese año, de un volumen aproximado de 1 millón de barriles diarios, básicamente de crudo y algunos destilados excedentes, la producción de gas natural también se duplicará al pasar a 3,600 millones de pies cúbicos diarios y la producción de productos químicos básicos se triplicará al alcanzar un volumen de 15 millones de toneladas anuales. Estas circunstancias colocan al país en una situación de verdadero privilegio, en una época en que suministro oportuno y suficiente energía es y será oneroso, para las naciones que carecen de hidrocarburo.

En la actual encrucijada, la industria petrolera desempeña un papel vital en el destino de México, ya que hoy por hoy es la única industria capaz de captar divisas en forma sustancial para aliviar la difícil situación económica en que nos encontramos, ya que los recursos financieros externos se están volviendo más costosos y difíciles de conseguir, pese al prestigio alcanzado en el mercado internacional de capitales.

Estamos en una época importantísima para la industria petrolera ya que en 1976 se logró al fin la autosuficiencia - en la capacidad de refinación; la producción de petroquímicos básicos fue de casi 4 millones de toneladas métricas. En la actualidad se encuentra en construcción 10 plantas petroquímicas, 36 en ingeniería y 18 en proyecto. También están en fase avanzada de ingeniería y construcción 6 terminales de almacenamiento de productos petroquímicos y 3 ductos.

Podemos afirmar que al tener más reservas probadas, - se puede y se debe producir más. Se puede y se debe exportar más y de esta manera aprovechar de manera racional nuestros - recursos naturales. El programa sexenal de Pemex 1976 - 1982 - incluye la duplicación en la producción de crudo y la capacidad de refinación del país, así como triplicar la capacidad - del sistema productivo de petroquímicos básicos. El programa de petroquímica básica, proyecta aumentar la capacidad productiva de 5.2 millones de toneladas al año a 18.6 millones de - toneladas en 1982. El número de plantas en funcionamiento se elevará de 60 a 115. Este programa, es uno de los mayores que efectúa empresa alguna, incluyendo los grandes consorcios industriales. De acuerdo con los planes y programas de ejecución, los volúmenes de crudo y gas a obtener habrán de ser considerablemente mayores que las necesidades internas, permitirán - incrementar la exportación de crudo y disponer de gas para - substituir cantidades equivalentes de combustóleo, del cual - se reducirá el rendimiento al mínimo posible a cambio de - - aumentar el de los productos más valiosos, como gasolina y - destilados mediante la aplicación de procesos de refinación - adecuados. A fin de hacer posible la exportación de productos de refinación de alto valor (gasolinas y destilados) la capacidad de refinación se incrementará de modo que pueda hacerse el procesamiento de cantidades de crudo adicionales al requerimiento de la demanda nacional.

El incremento estimado en la capacidad de refinación, de 865,000 barriles diarios en 1977 a un 1,670,000 barriles diarios en 1982 que representa el 93% de incremento, se ha planeado tomando en cuenta la determinación de disponer de excedentes para exportación, para lo cual en 1982, se requeriría una ocupación de los equipos de más del 13%. La demanda nacional requeriría del 72% de la capacidad de refinación y quedará un margen para: a) absorber las desviaciones que puedan tener los pronósticos de la demanda, b) hacer frente a emergencias graves y c) básicamente, operar las instalaciones en un rango de mayor eficiencia, y por tanto, abatir los costos de producción.

Ante el firme propósito de Petroleos Mexicanos de estar permanentemente en el mercado internacional de crudo, destilados y productos petroquímicos básicos, se ha formulado un programa de expansión que en el caso de refinación cubre tres aspectos principales: a) terminar las obras iniciadas b) iniciar - - obras que terminaran durante el sexenio y c) iniciar obras que terminaran después de 1982.

A fin de que la petroquímica básica cumpla su verdadera función, la petroquímica derivada tiene que crecer al mismo paso que aquella, para que, entre las dos, se abastezca el mercado vigoroso de un país creciente y se exporten productos con el mayor valor agregado que sea posible. Al utilizar las naftas de la gran producción de gas natural que acompañaran al programa petrolero de Pemex para 1976 - 1982 se incrementará en cantidades importantes la producción de aromáticos. El aumento será considerable: de 310,000 toneladas que se producen hoy de aromáticos sumados, se elevará la capacidad, a fin de sexenio - a 2 millones y cuarto de toneladas. La producción de paraxileno subirá 10 veces la actual, la producción de benceno a 6 veces - la actual, la de ortoxileno y ciclohexano en forma parecida, - además de que se iniciará la producción de cumeno. Se tendrá -

benceno en cantidades prácticamente ilimitadas para el consumo mexicano. Dos grandes complejos maestros de aromaticos se erigiran en el sexenio. Todo lo anterior apoyará crecimientos sanos y de gran aliento para la petroquímica. La producción de benceno y ciclohexano para el sexenio 1976 - 1982 se establecerá de la siguiente manera:

BENCENO

LOCALIZACION	PLANTAS EXISTENTES	CAP. TON/ANO
Minatitlán, Ver.	1	47,600
Minatitlán, Ver.	2	71,000

PROCESO	LOCALIZACION	PLANTAS NUEVAS	CAP. TON/ANO
Sulfolano	La Cangrejera, Ver. (1979)	3	168,000
Hidrodealkilación	La Cangrejera, Ver. (1979)	5	82,000 - 299,000
Xilenos - plus	La Cangrejera, Ver. (1979)	4	49,000
Extracción	No localizada	6	75,000

CICLOHEXANO

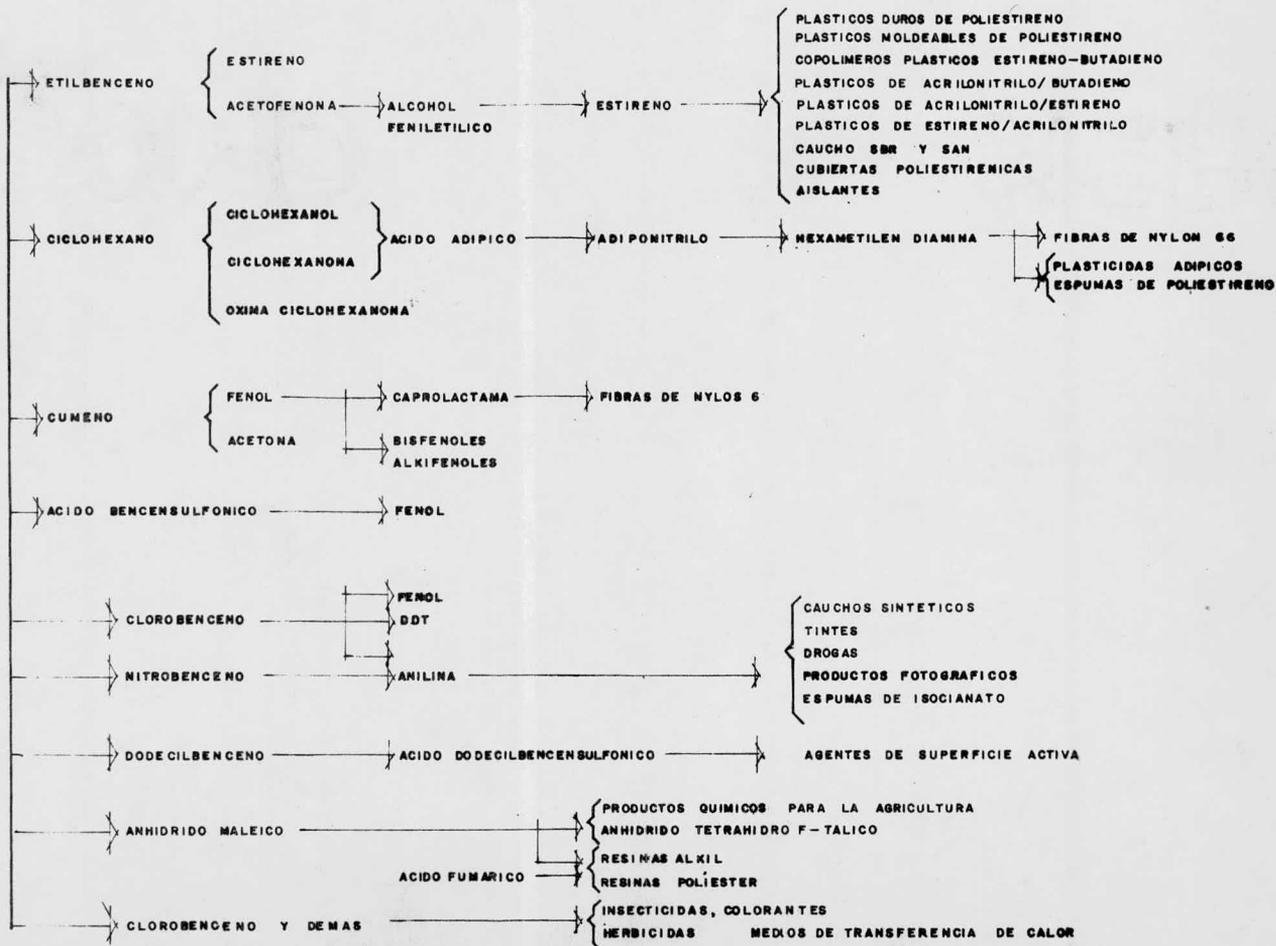
LOCALIZACION	PLANTAS EXISTENTES	CAP. TON/ANO
Minatitlán, Ver	1	85,000

Los productos petroquímicos derivados del benceno y ciclohexano se presentan a continuación en la tabla No. 7.

TABLA 7

PRINCIPALES USOS DEL BENCENO Y CICLOHEXANO

**B
E
N
C
E
N
O**



A.- CICLOHEXANO .- Las plantas de hidrógenación de benceno informan que un 87 % del ciclohexano de los Estados Unidos de Norteamérica se produce por este método y ofrecerá un aumento porcentual al año más grande que el de cualquier otro aromático derivado del petróleo , el consumo de este aromático aumenta 13 % al año . Las ventas de exportación representan la puerta de un gran mercado así como también la producción de nylon 66 el cual se prevee aumentará más que el mercado de exportación , otro mercado importante para el ciclohexano es la producción del nylon 6 y otros derivados de gran importancia . El precio del ciclohexano en los próximos años , deberá permanecer igual ó un poco más alto al del benceno, es decir en un rango de 25 - 28 c/ galón . Los precios del benceno y del hidrógeno son los dos factores principales que determinan el costo de la producción del ciclohexano . Así tenemos, que el hidrógeno más costeable es el proveniente de las refinerías ya que el ciclohexano obtenido con este hidrógeno, será de más valor sobre el precio de benceno / galón . El valor total del ciclohexano producido en USA en 1965 fue de \$ 65 x 10⁶ y en 1970 superó la marca de los \$ 100 x 10⁶ . Un factor importante para la elaboración de ciclohexano, es la obtención del hidrógeno a valor combustible el cual se puede obtener en las operaciones de reformado catalítico de naftenos en la producción de gasolinas . Afortunadamente este hidrógeno , es aprovechado para la fabricación del ciclohexano llevando lo a una pureza y presión satisfactoria para este fin . Sin embargo, entre 1960 y 1965 la cantidad de hidrógeno quemado como piloto fue aproximadamente el 50% del aprovechable y otro 25 % ocupado en los procesos de hidrotatramientos e hidrocrackings. En

el futuro, el desarrollo del hidrocracking causará - una falta general de hidrógeno en las refinerías, lo cual se podrá solucionar por la gran cantidad de procesos para producirlo ya sea a partir del gas natural, de nafta u otro tipo de alimentaciones.

Otra fuente para producir hidrógeno es la - de las corrientes de gases de deshecho de refinerías y plantas químicas, así como de un proceso criogénico ó un proceso de purificación tipo difusión pala - dío que se utiliza para recuperar el hidrógeno de - los gases de deshecho de las refinerías.

Los mercados para el ciclohexano tienen - una gran proyección y un crecimiento cercano al 14% anual durante los últimos cinco años, prueba de esto es que en 1965 se produjeron 256×10^6 galones - en U.S.A y en 1970 se llegó a la cifra de 460×10^6 galones. La tabla A muestra los mercados para el - ciclohexano en USA para el período comprendido en - tre 1965 y 1970.

Este crecimiento y proyección del mercado - del ciclohexano esta relacionado directamente con - la habilidad de los productores para continuar expor - tando grandes cantidades de este derivado petroquímico, dependiendo también de las rutas seguidas para - fabricar nylon 6 y 66.

El ciclohexano es utilizado basicamente pa - ra la producción de ácido adipico, el cual es un in - termediario para la fabricación de nylon 66 y para - la producción de caprolactama que es un intermedia - rio para la elaboración del nylon 6.

TABLA A

	MILLONES DE GALONES	
	1965	1970
EXPORTACION	112	198
NYLON 66	103	198
CAPROLACTAMA	18	36
USOS VARIOS	14	23
ACIDO ADIPICO	3	5
TOTAL	250	460
SUBTOTALES		
USADO PARA NYLON	121	234
OTROS USOS	17	28

a) Mercados del nylon.- Entre 1954-1964 el mercado del nylon ha crecido con una velocidad promedio anual del 35% y disminuyó hasta un 18% anual esperándose que para los próximos años siga creciendo a un ritmo del 10-15% anual. La producción total de nylon en USA para 1975 fue de 880×10^6 lb, de las cuales 780×10^6 se utilizaron para la fabricación de hilazas, 55×10^6 para fibras sintéticas y 45×10^6 para resinas de moldeo. El nylon 66 se produce en mayor cantidad que el nylon 6, de la producción total del nylon el 80 % es de nylon 66. En 1970 la producción de nylon en USA, fue de 1500×10^6 lb. Entre los productores de nylon 66, las compañías más sobresalientes ha sido la Dupont y Monsanto que ahora con juntamente con las industrias. de fibras (62.5 % con

Celanese y 37.5% con la IST y Beaunit) que son nuevas compañías con gran agresividad en el mercado y que originaron una baja en el precio del nylon debido al incremento del consumo y producción . Aunque no existe una gran relación entre el número de productores y el incremento anual de producción , esto se ve acompañado con una baja de los precios cuando consideramos un período razonable de tiempo . Los precios del nylon han tendido a disminuir en los años recientes, en junio de 1964 por ejemplo, el precio en volumen de hilaza de nylon - por var para alfombrados bajo de \$ 1.53 a 1.34 dólares sea un 21% de disminución. En junio de 1965 disminuyó otro 11 % y así se espera que todos los productos relacionados con el nylon disminuyan su precio a medida que se incrementa la demanda- producción.

Nylon 66 contra nylon 6.- El nylon 66 acaparará el 80% del mercado de fibras de nylon en USA, por otro lado el nylon 6 es la fibra dominante en Europa. El nylon 66, es más resistente , más moldeable, de gran resistencia a la oxidación y un punto de fusión más elevado que el nylon 6, estas propiedades le dan al nylon 66 una mejor oportunidad para una gran variedad de usos . El nylon 6 ha sido muy popular en Europa debido a que ahí se produjo inicialmente y se ha investigado más a fondo su utilidad.

Mercado de exportación. - Las ventas de exportación contabilizadas son aproximadamente de 112×10^6 galones para 1965 o sea un 45% de la producción total de ciclohexano en USA. El ciclohexano que exportó USA es utilizado principalmente para la elaboración de caprolactano que es un producto intermediario para el nylon 6. Europa representa un gran mercado para este-

producto, se espera que el mercado de exportación del ciclohexano siga aumentando a razón del 13% anual.

Mercado para el ácido Adípico y otros intermediarios para el nylon.- Se estima que en 1965, 110×10^6 galones de ciclohexano, fueron utilizados para producir ácido adípico lo cual representa un 42% de la producción de ciclohexano en USA para 1965. El 97% de ácido adípico obtenido del ciclohexano, es utilizado para la fabricación del nylon 66, y el resto que es obtenido a través del fenol es utilizado para la fabricación de plásticos, espumas de uretano, elastómeros y en la industria alimenticia.

Mercado de la caprolactama.- La caprolactama producida en USA durante 1965 consumió solamente 18×10^6 de ciclohexano, lo que representa un 7% de la producción total de ciclohexano en USA. Esta porción del mercado del ciclohexano es pequeñísima, sin embargo, en 1970 fue 36×10^6 galones del ciclohexano, lo cual viene a dar esperanzas de un aumento futuro en este mercado. La caprolactama puede elaborarse a partir del ciclohexano por cuatro procesos diferentes (proceso Iventa A.C., el proceso de la Dupont, el proceso de la Toyo Rayón y el proceso de la Unión Carbide).

Mercado del ciclohexano (No nylon).- Se estima que de 14×10^6 galones de ciclohexano se utilizaron en el mercado que no se interesa en la elaboración del nylon durante 1965, esto equivale a un 6% de la producción total de ciclohexano en USA en este año. Este mercado para 1970 creció hasta 23×10^6 galones. En los mercados del no nylon, el ciclohexano, utilizado como un solvente para la elaboración del polietileno

no de alta densidad así como materia prima para el ciclohexano y ciclohexanona, siendo posible que en el futuro aumente a grandes pasos este mercado, debido a la posible elaboración de fenol a partir del ciclohexano .

La Tabla B representa los datos basados en los reportes de la U.S. Tariff Commission en el período de 1953 a 1970. Estos datos, muestran un incremento gradual en la producción total en USA durante el período 1953 - 1958 y un rápido aumento entre 1959 - 1970 . El ciclohexano producido, ya sea a partir del benceno o por fraccionamiento de las corrientes del petróleo se ha incrementado últimamente en sus volúmenes de producción y se piensa que todo futuro incremento sea por la ruta de hidrogenación de benceno.

El precio de venta promedio, ha caído notablemente y ha sido paralelo a la caída del precio del benceno, ya que el costo del ciclohexano depende directamente del costo del benceno . El precio del ciclohexano recientemente se ha estabilizado en comparación con el incremento del precio del benceno.

Producción 10⁶

galones/año

Por hidrogenación del benceno

Por fraccionamiento de corrientes del petróleo

Ventas 10⁶ galones/año

c/galón promedio del valor de venta

Valor total de la producción en millones de dólares

año	No. de productores	Total	Por hidrogenación del benceno	Por fraccionamiento de corrientes del petróleo	Ventas 10 ⁶ galones/año	c/galón promedio del valor de venta	Valor total de la producción en millones de dólares
1953	5	43	28	18	18	37	17
1954	5	54	30	4		37	13
1955	3	37	30	7		36	13
1956	4	41	31	10		36	15
1957	5	71	37	34		35	25
1958	4	51	37	14		35	18
1959	4	60	37	83		34	20
1960	5	87	50	37		34	30
1961	5	108	68	40	68	33	36
1962	5	133	80	53	108	29	39
1963	6	166	98	68	127	26	43
1964	8	210	140	70		25	53
1965	10	250	175	75		26	65
1970	18	460	385	75		25	130

ECONOMIA.- La economía de la operación Phillips, en la cual es recuperado el ciclohexano de las corrientes del petróleo es difícil de determinar debido a que fracciona varios constituyentes de la mezcla de estas corrientes, parte de ese costo de fraccionamiento es cargado al ciclohexano, y parte a los otros productos hidrocarbonados. Bajo estas condiciones, la Phillips es capaz de encontrar el precio base que tiene cualquier otro productor de ciclohexano. Todo el demás ciclohexano, es producido por la hidrogenación del benceno la economía de este tipo de procesos es fácilmente generalizada. El siguiente caso fue calculado por datos publicados por el Instituto Francés del Petróleo.

BASE : 20×10^6 gal de ciclohexano/ año

LOCALIZACION : Costa del Golfo en USA

CAPITAL (l de b) : \$ 660,000.00 ó 3.3.c/gal
de capacidad anual

CAPITAL AUXILIAR a 33% de l-b : \$220,000

CAPITAL TOTAL: \$ 880,000.00 ó 4.4 Cent./Gal

COSTO DIRECTOS DE OPERACION : \$0.007 /gal
(menos vapor y gas combustible)

RENTABILIDAD : 20% antes de impuestos

CARGOS POR VENTA Y ADMON : \$ -.01/ gal

La siguiente tabla muestra el precio de venta del ciclohexano tomando como base dos casos:

- uno con benceno a \$ 0.25 / galón
- otro para benceno a \$ 0.28/galón

Estos dos precios incluyen los parámetros dentro de los cuales se ha vendido el benceno en los Estados Unidos durante los últimos cinco años también en Europa y Puerto Rico. En esta tabla - al hidrógeno se le ha dado un valor combustible.

PRECIO DEL BENCENO cent/gal	25	28
COSTO DE MAT PRIMA (benceno)	20.7	23.2
HIDROGENO A VALOR COMBUSTIBLE	0.6	0.6
COSTO DIRECTO DE OPERACION	0.7	0.7
SUB TOTAL (costo marginales)	22.0	24.5
DEPRECIACION A 10 % PLB	0.3	0.3
SUBTOTAL (costo sl P Equi.)	22.3	24.8
RENTABILIDAD (20% del captotal)	.9	0.9
SUBTOTAL (sin ventas ni admon)	23.2	25.7
CARGOS POR VENTA Y ADMON	1.0	1.0
GRAN TOTAL (caso base)	<hr/> 24.2	<hr/> 26.7

CARGO AL CASO BASE POR H ₂		
OBTEN. POR REC. CRIOGENICA	<u>0.9</u>	<u>0.9</u>
GRAN TOTAL	25.1	27.6
ADICION POR CARGO DE RECUPERACION		
DE H ₂ por DIF. CON PALADIO	<u>1.4</u>	<u>1.4</u>
GRAN TOTAL	25.6	28.1

CARGO AL CASO BASE POR H ₂		
OBT DEL GAS NATURAL	<u>2.0</u>	<u>2.0</u>
GRAN TOTAL	26.2	28.7

Estos datos estan graficados en la figura 1, los cuales muestran la importancia del benceno y el hidrógeno en la determinación del precio de venta del ciclohexano. Como puede apreciarse, el tamaño de la planta tiene poco efecto. Los costos de hidrógeno utilizado en la tabla anterior fueron obtenido de datos publicados por la U.S. Tariff Commission.

Estos costos fueron calculados para casos típicos reales, para los procesos de recuperación los costos pueden variar considerablemente con excepción del caso base con hidrógeno a valor combustible, el costo de hidrógeno incluye un 20% del retorno sobre la inversión antes de impuestos, Por otro lado, consideramos que un productor que elabora hidrógeno-reformado gas natural, debe de vender el galon de ciclohexano a 1.2 c/galon sobre el precio del benceno con el objeto de justificar la construcción de la unidad. Es interesante observar que casi todos los productos de benceno lo son también de ciclohexano y que estos pueden ajustar la producción de este último para satisfacer las necesidades de venta de

los productos benceno y ciclohexano.

Existen tres áreas principales de incertidumbre en el futuro del ciclohexano, las cuales son:

1) Precio del benceno y disponibilidad. - el precio del ciclohexano seguirá ligado al del benceno, ya que se necesitan 0.83 galones de benceno para producir un galon de ciclohexano. Sin embargo el precio del benceno en el futuro, esta en incertidumbre debido principalmente a la construcción de plantas en países en vía de desarrollo, los cuales afectará notablemente al comercio exterior de la producción de benceno de los países productores de estos derivados, y más aún por la producción de estos derivados a partir de nafta de bajo costo.

2) Mercado de exportación.- el mercado de exportación consume hasta el 45% de la producción total de ciclohexano obtenido en U.S.A., lo cual demuestra que es un magnífico mercado para los países que lo puedan elaborar. Pero surgen las siguientes dudas: ¿cuanto del mercado de exportación actual puede ser retenido? y ¿cuanto del mercado actual de exportación puede ser ampliado? Todo esto dependerá unica y exclusivamente del crecimiento de los mercados extranjeros para el nylon y la rapidez con la cual se construyan plantas para obtener ciclohexano en países subdesarrollados. Por lo pronto, se espera que este mercado siga creciendo a razón del 13% anual.

3) Valor de hidrógeno.- no representa. -

un gran problema debido a que el valor del hidrógeno continuará básicamente siendo el del valor combustible. La capacidad en las plantas de hidrocracking - ira en aumento rápidamente y este tipo de procesos - consume grandes cantidades de hidrógeno por lo cual - se deduce que la mayoría de las plantas construyan - una unidad para la elaboración de hidrógeno, debido - principalmente a que el hidrógeno proveniente de re - formados catalíticos no es suficiente para las canti - dades requeridas para el hidrocracking. Antiguamente una refinería estaba forzada a construir una planta - de hidrógeno debido a lo cual, se le daba al hidróge - no el valor de combustible, aunque su sistema conta - ble registrará diferentes costos de hidrógeno depen - diendo de la fuente de que proviniera. Se anticipo - entonces para los siguientes años aumentaría el núme - ro de refinerías las cuales obtendrían el hidrógeno - por reformado catalítico a valor de combustible ó - bien podían recuperar ese hidrógeno de los gases de deshecho y así lograr que el ciclohexano se mantuvie - rá al mismo precio base del benceno, especialmente - si se conocía que el benceno tenía pérdidas ó caídas en su precio base. Sin embargo después de 1970, el valor del hidrógeno ha tomado tanta fuerza que a lo - grado venderse como materia prima para la fabricación de ciclohexano. De aquí, que se vea lógico concluir - que para los próximos años el ciclohexano se venderá al mismo precio que el benceno, es decir en un rango de 25 - 28 c/galon.

B.- BENCENO.- Es el aromático que se produce en mayor volumen a partir del petróleo y carbon de - piedra, es producido en la mayoría de los países, del mundo como materia prima para la elaboración de fi - bras sintéticas, plásticos, elastómeros y gran diversidad de derivados. Casi un 40% de la producción mundial se utiliza en la fabricación de etilbenceno - estínero, lo cual incluye poliestireno plásticidas y sus copolímeros, elastómeros de estireno - butadieno, etc. Otro 20% de la producción mundial se utiliza para la elaboración de ciclohexano y cumeno - fenol productos de los cuales se derivan fibras de nylon, recinas fenólicas, etc. La tabla siguiente muestra el uso que se le da al benceno en las diferentes partes del mundo.

TABLA 2.- USOS DEL BENCENO EN 1970
(como % del total utilizado)

	USA	EUROPA DEL ESTE	JAPON	RESTO DEL MUNDO
CUMENO/FENOL	20	20+	13	18
ETILBENCENO	42	41	49	42
CICLOHEXANO	16	17	26	24
DETERGENTES ALKILICOS	3	6	4	4
ANHIDRIDO MALEICO	4	4	2	3
OTROS	15	12	6	9

TABLA 3.- USOS DEL BENCENO EN ESTADOS UNIDOS
MM / GALONES / AÑO

DEMANDA	1967	1968	1969	1970	1971	1972
ESTIRENO	364	403	510	477	416	630
FENOL	162	194	218	227	207	200 **
CICLOHEXANO	156	202	220	181	167	226
DET. ALKILADOS	49	57	40	42	39	34
ANILINA	30	32	41	49	41	48
ANHIDRIDO MALEICO	31	34	37	40	42	46
USOS DIVERSOS *	107	15	89	121	91	72
EXPORTACION	98	83	92	70	43	26
TOTAL	996	1020	1246	1186	1110	1282
ABASTECIMIENTOS						
PRODUCCION	969	1000	1185	1134	1030	1156
IMPORTACION	72	20	61	52	77	126
TOTAL	996	1020	1246	1186	1110	1281

* incluyendo etilbenceno, cumeno exportados, DDT.-
clorobenceno exfenol, solventes y otros.

** excluyendo importación de cumeno para la producción
de fenol.

TABLA 4.- USOS DEL BENCENO EN JAPON
1000 toneladas/año

	1970	1971	1972	1976 *
PRODUCCION	1585.7	1961	1823	--
DEMANDA DOMEST.	1473.9	1546	1615	2109
EXPORTACIONES	95.1	146	268	150
USOS DOMESTICOS				
ESTIRENO	720.2	741	813	1146
CICLOHEXANO	379.8	399	403	453
CUMENO/FENOL	1870	248	253	342

ALKILBENCENO	+ 51.0	57	56	56
ANHIDRIDO MALEICO	36.8	41	27	35
OTROS	199.1	60	63	77

MERCADOS DEL BENCENO.- El mercado para el benceno en USA esta proyectado a crecer en un 8% anual -- para los próximos años. Los tres principales consumidores de benceno son el monómero estireno, ciclohexano y fenol, para el período 1975 - 1980 el más importante será el del ciclohexano.

a) Mercado del estireno .- Los expertos han predicho que el consumo del monómero de estireno de - jará de crecer debido a la caída del consumo del es - tireno en la fabricación de SBR (goma de estireno - - butadieno) sin embargo, se piensa que esto sucederá - para un plazo de 10 a 15 años, mientras se sigue con - sumiendo el 38% de la producción total de benceno - - en la elaboración de estireno. El 65% del estireno - producido se utilizan para la elaboración de resinas cuyo mercado esta dedicado a la fabricación de polies - tireno (43%), poliestireno para impactos (39%) y ABS (acrilonitrilo - butadieno - estireno) y SAN (esti - reno - acrilonitrilo) los cuales consumen el 18% de las resinas de estireno producidas.

b) Ciclohexano.- El cual fue ya discutido amplia - mente.

c) Fenol.- El consumo de fenol en USA ha mos - trado un gran crecimiento y se espera siga creciendo - en el período 1975 - 1980 a razón del 5 % anual.- Sin embargo, en términos del consumo del benceno el - fenol solamente consumirá el 19% de la producción - total de benceno.

Resinas fenolicas.- Abarcan el 54% del fenol producido y se utilizan en aplicaciones de moldeo,.- adhesivos, laminación con resinas, materiales resistentes a la fricción, aislantes térmicas y otras. - aplicaciones.

Bisfenol.A.- Otra importante salida del fenol es la producción de este material del cual se espera que consuma el 18% de la producción total de fenol,- el principal uso de este derivado es la elaboración de resinas epoxi y policarbonatos.

Alkilfenoles.- Otro uso del fenol es la elaboración de alkilfenoles, específicamente nonilfenol idodesilfenol, materiales que contabilizan el 8% del fenol producido y son utilizados en la fabricación de agentes de superficie activa iónica y no iónica, aceites aditivos, plásticos y caucho. La porción de detergentes en este mercado es pequeña debido a la nueva elaboración de los detergentes biodegradables.

Otros.- Otras salida importante para el fenol es la elaboración de la caprolactama, sin embargo - en este caso tiene que competir contra el ciclohexano como materia prima y el mejor mercado y futuro - más amplio lo presenta en este caso el ciclohexano, por lo tanto el porcentaje de fenol utilizado para la fabricación de caprolactama disminuirá a menos - del 5% del fenol total fabricado para el período - 1975 - 1980. Las otras salidas del fenol son para la elaboración de ácido adípico refinación del petróleo, plásticidas, ácidos 2,4,D.- Salicilatos. - pentaclorofenol, exportación y algún otro uso ocasional, cada uno de estos mercados consumió aproxi-

madamente el 5% del fenol producido en USA en 1970. Los otros mercados para el benceno son:

- Detergentes alquilados lo cual será una verdadera novedad en el mercado para el período de 1975 - 1980.

- Anilina la cual ampliará su mercado debido al uso de las espumas rígidas de anilina.- isocianato base.

- Anhídrido maleico cuya mayor salida es la producción de resinas poliéster.i

- DDT el cual ira decayendo en el mercado ca da vez más.

- Exportación de la cual se espera que llegue a ser cero para 1978 en USA. Esta pérdida del - mercado de exportación será causada principalmente por la construcción de grandes unidades de cracking de naftas en Europa, las cuales se utilizaron como- materia prima fundamental alimentaciones de bajo co sto.

PRECIOS DEL BENCENO.- Los precios del bence no en USA se ha visto siempre afectados por el duobastecimiento en demanda y por otro factores los cuales son mostrados en la figura 2 y en la tabla número 5.

BLA No. 5.- PRODUCCION DE BENCENO EN ESTADOS UNIDOS.

ENTES DE PRODUCCION	1960	1965	1967	1968	1969	1970	1971	1972
RNOS DE ALKITRAN	148.1	121.9	113.9	92.6	101.7	93.5	72.1	80
TROLEO	309.2	705.0	878.7	907.5	1083.7	1040	961.1	11064
TAL	457.3	826.9	969.4	1000.1	1185.4	1133.5	1033.5	1144
NDIDO	377.4	510.8	563.9	614.0	675.2	654.0	N/A	N/A
TENIDO %	17	38	42	39	43	42	N/A	NA
LOR C/GALON	31.1	24.1	24.0	21.1	21.9	21.9	+21	+21

Debido al incremento de la demanda y al efecto que esto ha tenido en los precios, a surgido la necesidad de aumentar la capacidad al máximo en las unidades de hidrodelaquilación, estos son los motivos por los cuales el precio disminuyó tanto en 1971. Sin embargo, la llegada de una supremacía aun baja de la gasolinas de pirólisis para obtenerlo a duo con el aumento del precio del crudo, tenderan a forzar un nuevo aumento en el precio del benceno y de esta manera, justificar más aun la apertura de nuevas unidades para su elaboración. Se ha predicho que el valor en el precio del tolueno se verá incrementado hasta en cinco centavos / galón, y el benceno 2 - 3 c/galón según se aumente el valor de las gasolinas.

El precio del benceno será afectado por varios factores como son: el incremento en los costos del crudo, los costos de producción, el alto costo de servicios requeridos y mano de obra, costos de construcción, la disminución en la supremacía de las gasolinas como materia prima, la producción en países que no lo elaboran y el duo abastecimiento de

manda local y extranjera.

ECONOMIA.- Solamente la economía para producir benceno a partir de operaciones de reformado y a partir de la dealquilación del tolueno serán discutidas a continuación, ya que son los más importantes - y arrojan el 87% de la producción mundial de benceno.

BENCENO A PARTIR DE REFORMADOS.- Resulta materialmente imposible determinar la economía de una refinería en particular, para producir benceno a no ser, que se tuviera una información más completa acerca de la calidad de sus gasolinas comparada con los requerimientos, la calidad y precio del crudo, equipo disponible para procesarlo y otras variables. Debido a que cada refinería tiene un manejo diferente en el control de estas variables, solamente es posible generalizar la economía de los procesos en cuanto se refiere a la operación.

La principal variable es el valor de los precursores de benceno en las gasolinas de una refinería, los cuales deben de poseer un óptimo grado de octanaje para de esta manera efectuar el reformado, así como la extracción con solvente y la separación final, resultando ordinariamente un valor del benceno comprendido entre 23 y 26 c/galón requeridos para una rentabilidad aceptable. El costo del reformer, puede variar ampliamente dependiendo de la composición de la alimentación, ó sea que el valor del benceno, va a depender exclusivamente de la localidad de sus precursores. Sin embargo, en la mayoría de las refinerías las cuales laboran con un elevado porcentaje de su capacidad instalada, el tipo de corrientes

de alimentación para elaborar el benceno y en general a los aromáticos representan el papel más importante para la óptima economía de este producto.

BENCENO A PARTIR DE LA DEALKILACION DEL TOLUENO.- En este caso, la economía puede aproximarse a ser semejante en la mayoría de este tipo de procesos, ya que la principal variable en la economía de estos procesos es el precio del tolueno como materia prima, lo cual se puede apreciar claramente en el capítulo correspondiente a la descripción de los procesos existentes. En la tabla siguiente se muestra el gran efecto que tiene el valor de tolueno para el precio de venta requerido en el benceno.

centavos/galon

	14	15	16	17	18
VALOR DEL TOLUENO					
+Costo de materias primas para elaborar benceno	17.5	18.8	20	21.2	22.5
COSTOS sin operación	2.3		2.3	2.3	2.3
Subtotal	19.8	21.1	22.3	23.5	24.8
Depreciación a 10% de su límite de bat de una planta	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Subtotal	20.8	22.1	23.3	24.5	25.8
RENTABILIDAD 20% anual a de p.	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
Subtotal	23.5	24.8	26.0	27.2	28.5
Cargos por venta y Admon.	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
GRAN TOTAL	24.5	25.8	27.0	28.2	29.5

En estos datos, considera el Sr. Stobaugh¹, - al hidrógeno con un valor de 2.5 veces mayor que el valor de combustible, aunque algunas refinerías obtengan el hidrógeno a valor combustible, pero debido a las grandes cantidades que de este se están empleando para el hidrocraqueo en las refinerías, resulta que el valor del hidrógeno tenderá a subir de ese valor combustible en el cual hasta ahora se ha mantenido. El hidrógeno tomado como valor combustible, podría causar una caída en el precio del benceno hasta de 0.8 c/galon. En esta tabla, el gran total representa los valores de venta requeridos para justificar la instalación de una planta de dealquilación de tolueno.

El tolueno, es elaborado principalmente por operaciones BTX, de cuál que puede ser absorbido en el mercado de los aromáticos, solventes ó materias primas para otros productos químicos, el exceso de tolueno es utilizado para mejorar el octanaje de las gasolinas de aquí se deduce que el valor del tolueno continúe relativamente cercano al precio de las gasolinas. Recientemente se ha reportado que su precio de venta varía entre 14.5 y 17.0 c/galon, de lo cual se concluye que el precio de venta del benceno deberá permanecer en el rango de 25 - 28 c/galon.

R E S U M E N

Los aromáticos se han obtenido principalmente de petróleo y del alquitrán antes de la Segunda Guerra Mundial, la única fuente para producir aromáticos fue la del alquitrán, de aquí que el empleo sobre el alquitrán fuera disminuyendo progresivamente.

Después de la Segunda Guerra Mundial, la huelga del acero y la llegada de nuevos productos químicos, la producción de benceno se incrementó a 30×10^6 galones en 1939 a diferencia de los 178×10^6 galones que se producían cinco años atrás.

Entonces el gran mercado de este producto - estaba ya exigiendo una mayor capacidad en las plantas ya que utilizaba en gran cantidad como solvente, aditivo de gasolinas, desnaturalizador y como materia prima para la producción de derivados entre los cuales sobresalían: anilina, nitrobenceno, nylon, fenol y estireno, que eran encontrados en cada una de las fases fundamentales de la industria química, medicamentos, tintes, insecticidas, textiles, detergentes, explosivos, etc.

En 1941 la demanda fue mucho mayor a la producción existiendo un déficit aproximado de 30×10^6 galones lo cual era originado por dos problemas llamados estireno y cumeno, el primero continúa siendo de gran importancia, el segundo no tanto, ya que, entonces era utilizado temporalmente para la fabricación de aditivos para gasolinas de 100 octano, hasta que la Industria Gasolinera completara su programa de producción, para 1943 se emplearon 70×10^6 gal de benceno para este uso. Los contratamientos ocurridos y el cumeno hicieron que al transcurrir el tiempo se llegara únicamente a obtener el 75% del benceno requerido.

Mientras tanto, el ciclohexano empezaba a -
mostrar su gran importancia para la obtención de
ácido adípico y nylon, además de que la industria-
militar con el empleo del DDT, aunándose a este -
una docena de productos químicos de menor importan-
cia, que abren una nueva etapa en la producción y
capacidad de plantas de ciclohexano.

Al término de las hostilidades siguió un in-
tervalo de expansión y conversión en la capacidad-
de la Industria Química. Las capacidades para fa-
bricar ciclohexano, fenol y anhídrido maleico se-
duplicaba, mientras que la producción de nylon se-
triplicaba, la producción de anilina se incrementa-
ba un 20% y el estireno continuaba con una gran -
demanda. En suma, se aumentó al 50% la capacidad -
para el p-diclorobenceno, el hexaclorobenceno - -
viene a ser de gran importancia y se consumen 10×10^6
galones de benceno/año para producirlo, y una-
cantidad parecida para la fabricación de nuevos -
detergentes, este aumento alarmante en la capaci-
dad y producción del benceno principalmente fueron
tomados como asuntos críticos muy alarmantes. Y se
pensó que los abastecimientos para benceno no se -
rían lo suficientemente capaces para satisfacer la
demanda que tendía a ser muy exagerada para un fu-
turo inmediato. Sin embargo, unos meses después, -
la demanda declinaba a un nivel pavoroso, pero - -
esta tendencia mas tarde sería todo lo contrario.

El año de 1961 fue de transición para la --
industria de los aromáticos en U.S.A. debido a una
fase de expansión volcánica, la cual se había ini-
ciado a fines de 1960 y continuaría creciendo du-
rante gran tiempo dentro de este rango, lo cual -

venía a transformar completamente los ciclos de producción de las plantas de aromáticos. La caída anterior de la demanda, había sido originada por lo reducido de los abastecimientos de benceno y naftaleno lo cual produjo grandes pérdidas, exigiendo el desarrollo de nuevas tecnologías para producir benceno, tolueno y xilenos. A finales de 1962 se instalaron las suficientes plantas para obtener una nueva capacidad instalada de aromáticos y lograrse un balance satisfactorio durante este período.

La expansión de las plantas de aromáticos establecida para 1962 a partir de las fuentes del petróleo, se efectuó bajo las siguientes premisas:

- Incremento de un 60% en la capacidad instalada para producir benceno.
- Incremento de el potencial de tolueno en un 27%.
- Incremento en el potencial de xilenos en un 35%.
- Incremento en la capacidad instalada de naftaleno en un 75%.

Cuando terminó esta expansión en 1962 los productores de benceno eran 75 compañías con una capacidad instalada total de aproximadamente 916×10^6 galones/año, y un 70% de esta producción obtenida por fuentes del petróleo.

Estos niveles de capacidad, aparecen mucho más amplios para 1965 debido a que la demanda se incrementó en un 56%.

Ya que entre 1961 y 1965 el antiguo y reducido mercado para los aromáticos se había incremen

tado exageradamente, las presiones que existían sobre los precios hicieron que disminuyeran rápidamente. La justificación de la tendencia de aumentar la producción y capacidad instalada de aromáticos se encontraban básicamente en la reducción del costo de producción y capital invertido por unidad de producto.

Por otra parte, a fines de los 50's el futuro de los aromáticos como componente de las gasolinas, fue notablemente mal considerado. El mercado podía preveer que se incrementaría la producción de benceno en un 2.5% anual a comparación de los años anteriores que había sido de un 6 al 7% anual. Pero el efecto neto de esta disminución en la demanda de las gasolinas, hizo que se aprovechará la capacidad de los aromáticos en otras ramas de la industria química, de aquí, que las firmas comerciales se vieran económicamente equilibradas por el surgimiento de otros productos de gran importancia como el ciclohexano, que abriría más las puertas a la rápida expansión en la capacidad y mercado para los aromáticos, originándose una gran demanda de benceno para la producción de grandes volúmenes de estireno y fenol lo cual iba a remontarse más allá de lo imaginable en el mercado internacional, sobre todo por la gran demanda de resinas fenolicas y plásticos. La producción de benceno en U.S.A. para 1961 fue de 533×10^6 gal., con 380×10^6 gal.

El benceno obtenido a partir del petróleo para 1965 fue de 617×10^6 gal. y de 160×10^6 gal. a partir de las otras fuentes. O sea, que en 1965 el 87% de benceno obtenido fue a través de procesos -

Petroquímicos, y para 1970 sería ya del 91%. Los mercados para los derivados del petróleo tendían entonces, a aumentar en un rango del 8% anual, siendo sus principales salidas la producción de fibras sintéticas y plásticos.

Para 1968, el benceno obtenido en U.S.A. fue de 947×10^6 gal. y se obtuvo a partir de las siguientes fuentes:

Reformados de refinería.....	58%
Dealkilación del tolueno....	22%
Aceite ligeros.....	13%
Plantas de etileno.....	5%
Destilerías de alquitran....	2%
	<hr/>
	100%

El benceno obtenido a partir de las plantas de etileno, se recuperaba básicamente por los mismos procedimientos con los cuales se obtenía de los reformados. Los usos domésticos de benceno, eran principalmente, para la fabricación de ciclohexano, estireno, fenol, detergente, anilinas, anhídrido maleico, DDT y para exportación.

En 1970 el benceno viene a ser el aromático que se produce en mayor volúmen a partir de fuentes de petróleo.

Es producido en la mayoría de los países del mundo, como una materia prima para la fabricación de fibras sintéticas, plásticos y elastómeros. En 1970, según estimación de Sun Oil, Co., se produjeron 3,588MM gal. (12MM ton.) de benceno en el mundo.

Para 1971 la principal fuente de producción

de benceno de U.S.A., es la de reformados catalíticos (70% de la producción total); otro 10% a partir de las gasolinas de pirólisis.

Para 1975, estas alimentaciones pesadas - según se ha pronosticado serán del 27 al 34% de la producción total, y para 1980 serán más del 50% de la producción. La producción de benceno basada en los reformados, se verá también incrementada en un 38% para 1977 y la producción basada en las destilerías de alquitran decaerá en un 14% para 1977.

De lo expuesto anteriormente, podemos concluir, que la baja en el producción/demanda que se efectuó en 1969 ha sido plenamente superada, y ha venido a consolidarse nuevamente el benceno como - "el rey" en el mercado de los aromáticos, la demanda para los años 70's ha sido estudiada por Mr. - Clair de la Enjay, el cual proyecta que el benceno incrementará su demanda en un 8% anual. Y un aumento del 10% anual de sus principales derivados para consumo doméstico, lo cual hará que disminuyan gradualmente las exportaciones de Europa.

La demanda proyectada para 1975 se aumentará a 1545 MM gal., y 2301 MM gal. para 1980 en U.S.A. En las figuras 1 y 2, claramente se nota una proyección de los abastecimientos y demandas disponibles en U.S.A. Estas figuras, muestran los extremos que dominarán durante el período de los 70's. Uno asume la predominación de las gasolinas, - el otro, su parcial disminución para 1975, y una eliminación total para 1980.

Bajo estas circunstancias en el último caso se efectuará una disminución en la capacidad de los procesos de dealquilación de tolueno ó bien, - una disminución en las importaciones de benceno. - Sin embargo, se piensa que el caso real, se mantendrá entre los dos extremos, el caso de una alta - supremacía de gasolinas a inicios de los 70's y - una baja supremacía para principios de los 80's.

La razón por la cual se preveé esta baja--- en primacía de las gasolinas para inicio de los 80's se debe a una disminución en la demanda para el etileno, la cual afectará directamente la producción y mercado de exportación del benceno para los países que como Japón, es de los principales exportadores de aromáticos.

La producción de benceno en Europa del este, la cual fue ligeramente superior a las 3 MM-ton. en 1971 se incrementó a 6 MM ton. para 1975. Para mediados y finales de los 70's, un número indeterminado de circunstancias especiales afectarán notablemente la visión actual del benceno; debido principalmente a la producción de aromáticos en aquellos países que tienen petróleo y actualmente no lo producen y también por la elaboración de productos intermedios del benceno a partir de materias primas que hasta ahora son utilizadas con otros fines.

Gran parte de la producción de benceno se emplea para hidrogenarlo a ciclohexano, el cual en 1961 herá producido solamente por dos compañías y solamente se exportaba de U.S.A. a tres países.

A medida que transcurrió el tiempo, imperó la necesidad de aumentar al máximo la capacidad - de estas unidades de producción y la apertura de - nuevas unidades originadas principalmente por la - expansión del mercado del nylon y con prospectos - más favorables de uso.

Propiamente llamado "benceno del futuro" - por una publicación industrial, debido a que su de - manda se ha ido creciendo en un rango del 13% anual. En 1965 se produjeron 250×10^6 gal. a diferencia de 108×10^6 gal. que se produjeron en 1960.

Para 1970, se informó, que las plantas de hidrogenación de benceno obtuvieron el 84% del - - ciclohexano total producido en U.S.A. y el 16% res - tante a partir de fraccionamiento del corriente. - del petróleo. La producción total del ciclohexano - en este año fue de 460×10^6 gal.

La amplitud y diversificación de datos - - cubiertos implica que la presentación de este tra - bajo se limite a tratar unicamente y en forma su - cinto algunos de los aspectos mas destacados de - este tema.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

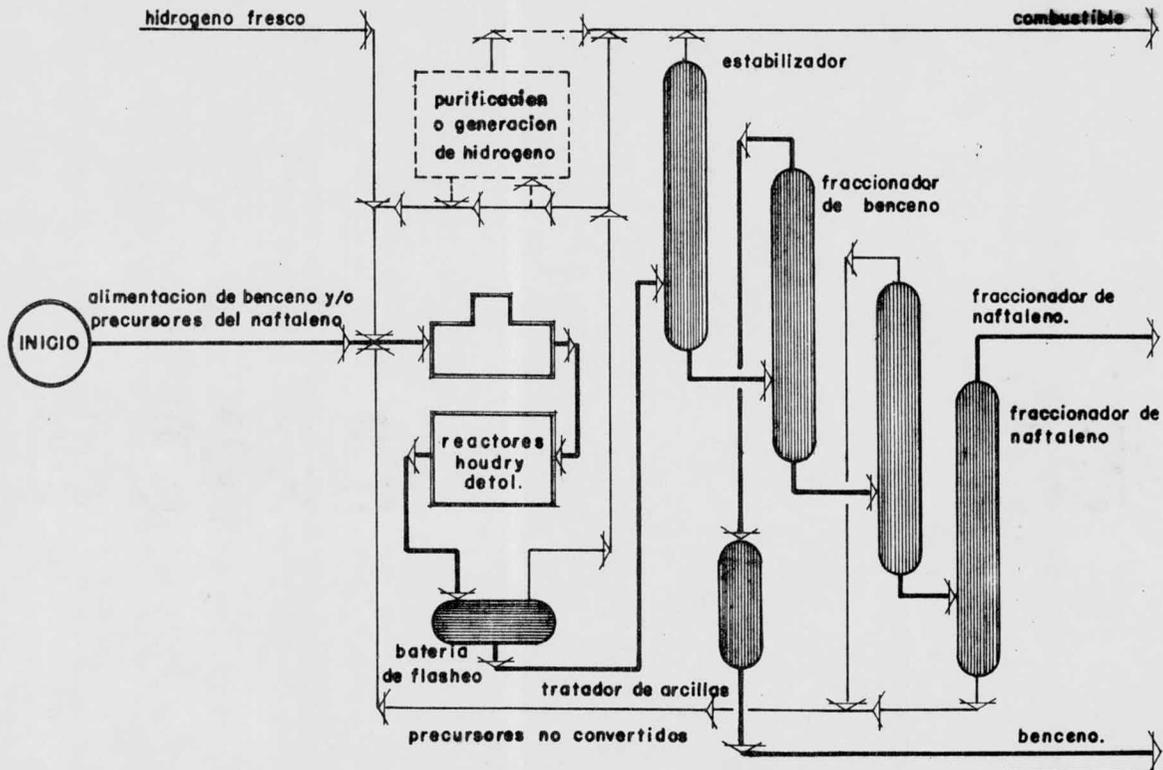
- 1.- Aromatics Extraction.- Hydrocarbon Processing, Septiembre 1970 ✓
- * 2.- Arosalvan.- Hydrocarbon Processing, Noviembre 1965, Vol. 44 No. 11 pág. 181 ✓
- 3.- Asselim G.F. Chemical Engineering Progres, Vol. 68 No. 4 + Abril 1962, pág. 47-52
- 4.- Benzene and Xilenes.- Hydrocarbon Processing, Noviembre 1969, Vol. 50, No. 11 pág. 155 ✓
- 5.- Benzene (Hidrodealkilarión). Hydrocarbon Processing, -- Noviembre 1969 Vol. 50 No. 11 pág. 153-154 ✓
- 6.- Broughton D.B. The Proceeding of the seventh world Petroleum Congress, Vol. 4, Abril 1967, pág. 65-75
- 7.- Catalisis Fundamentos y Aplicaciones Industriales, Instituto Mexicano del Petroleo. Jesús Blanco, Ricardo Linarte, México, D.F., 1974 pág. 97-123
- 8.- Choffe B. Lucas M.-Hydrocarbon Processing Mayo 1966, Vol. 45 No. 5 pps 188-192
- 9.- Cyclohexane.- Hydrocarbon Processing. Noviembre 1967, -- Vol. 46 No. 11 Pág. 162
- 10.- Cyclohexane.- Hydrocarbon Processing, Noviembre, Vol. 48 No. 11 pág. 169 ✓
- 11.- Cyclohexane.- Hydrocarbon Processing, Noviembre 1967, -- Vol. 46 No. 11 Pág. 163.
- 12.- Cyclohexane.- Hydrocarbon Processing, Noviembre 1969, -- Vol. 48 No. 11 Pág. 168
- 13.- Cyclohexane.- Hydrocarbon Processing, Noviembre 1971, -- Vol. 50 No. 11 Pág. 146
- 14.- Cyclohexane.- Hydrocarbon Processing, Noviembre 1965, -- Vol. 44 No. 11 Pág. 194
- 15.- Cinelli E. Parect G. Hydrocarbon Processing, Abril 1972 Vol. 53 No. 4 pps 141-144

- 16.- Clair David R. Hydrocarbon Processing Mayo 1973 Vol. 54 No. 5 pps 137-139
- 17.- Craig Robert G.- Chemical Engineering, Julio 27 1970 Vol. 66 No. 10 pps 142-144
- X18.- Craig Robert G. Chemical Engineering, Junio 1, 1970- Vol. 66 No. 6 Pág. 108-110
- 19.- Detol. Hydrocarbon Processing. Noviembre 1965 Vol. - 44 No. 11 Pág. 197.
- 20.- Fedor S. Walter, Chemical Engineering, Marzo 20, 1961 Vol. 57, No. 3 Pág. 116-121.
- 21.- Erdolund Kohle, Petroleum Refiner, Junio 1961 Pág. 228
- 22.- Fowle M.J. The Oiland Gas Journal, Marzo 6 1961 Pág.- 80-81
- 23.- Frías Mendoza Antonio.- Tesis de Maestría "Principios para valorar el potencial de reducción de escala en - procesos químicos". México, D.F., UNAM. 1972 pp3-81.
- 24.- Grandio P.- Hydrocarbon Processing. Agosto 1962 Vol.- 53 No. 10 pps 85-86
- 25.- Grote H.W. Chemical Engineering Progress, Vol.54 No.- 54 No. 8 Agosto 1958, Pág. 43-48
- 26.- Hanes Harry W.- Industrial And.Engineering Chemistry, Julio 1962, Vol. 54 No. 7, pps 23-30
- 27.- Harris Kiebo.- Hydrocarbon Processing Julio 1970 Vol.- 151, No. 7 pp 11-113
- 28.- Herman S. Block, Petroleum Refiner, Vol.34 No. 2 - - - Febrero 1955 Pág. 145-149
- 29.- Hydeal.- Hydrocarbon Processing. Septiembre 1970 Vol.- 51 No. 9 Pág. 184.
- 30.- Hydrar.- Hydrocarbon Processing.- Noviembre 1965 Vol.- 44 No. 11 Pág. 219.
- 31.- Hydrodealkilación.- Hydrocarbon Processing. Febrero -- 1967 Vol. 46 No. 2 Pag. 183

- 32.- Hydrodealkilación.- Process.- Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 54 No. 2 Febrero 1962, pps 28-33
- 33.- Informe del Director General de PEMEX, 18 de Marzo de -- 1976 Tula, Hgo. Periódico Novedades, Información Nacional , Pág. 12, 13. 19 de marzo de 1976.
- 34.- Litol.-Hydrocarbon Processing. Septiembre de 1965 Vol. - 44 No. 11 Pág. 235.
- 35.- Logwinuk A.K.- Industrial and. Engineering Chemistry, Vol. 56 No. 4, Abril 1964, pps. 20-26
- 36.- Manfred Stein.- Hydrocarbon Processing. Abril 1973, Vol.- 54 No. 4 pps. 139-141
- 37.- Markets, Chemical Week, Junio 17, 1961 Pág. 91.
- 38.- Markets, Chemical Week, Febrero 25, 1967 Pág. 55-56
- 39.- Masamune S. Kawatani T.- Hydrocarbon Processing Diciembre 1968 Vol. 47, No. 12 pps. 11-117.-
- 40.- Masamune S. Fukuda J. Hydrocarbon Processing, Febrero - - 1967 Vol. 46, No. 2 pps. 155-158
- 41.- Nettesheim G. Hydrocarbon Processing, Agosto 1970 Vol. 51 No. 10 pps. 115-116.
- 42.- Ockerbloom N.E.- Hydrocarbon Processing, Noviembre 1972 - Vol. 53 No. 11 pps 117-124
- 43.- Otani Seiya.- Chemical Engineering, Julio 27 1970, Vol. - 66 No. 7 pps. 118-120
- 44.- Pate A.R.- Hydrocarbon Processing, Noviembre 1967 Vol.46- No. 11 pps. 260-262
- ✓ 45.- Pitts. P.M. Chemical Engineering, Octubre 6, 1962, Vol.58 No. 10 pps. 37-40
- 46.- Pyrotol.- Hydrocarbon Processing.- Septiembre 1970, Vol.- 51 No. 9 pp 223
- 47.- Quant J.I. Petrochemical Engineering, Vol. 35 No. 6 Junio 1963 pág. 277

- 48.- Reilly J.W. and Sze, M.C. Chemical Engineering Progress - Vol. 63 No. 6 Junio, Pág. 73-75
- 49.- Ramirez Raul.- Chemical Engineering, Septiembre 9 1968 -- Vol. 64 No. 9 pps. 92-94
- 50.- Skeen R. John.- Chemical Engineering, Enero 1950, Vol. 46 No. 1 Pág. 271-272
- 51.- Somekh and Friedlander.- Hydrocarbon Processing Diciembre 1969, Vol. 50 No. 12 pps 127-129
- 52.- Stanford Feigelmay.- Hydrocarbon Processing Mayo 1965, Vol 45 No. 5 pp 140-144
- 53.- Stanford F. Milton H. Hydrocarbon Processing Mayo 1967 -- Vol. 46 No. 5 pps. 169-174
- 54.- Stijntjes, G.J. Hydrocarbon Processing and Petroleum Refi ner Marzo 1963, Vol. 42 No. 3 pág. 121-124
- 55.- Stoubagh Robert B. Hydrocarbon Processing Octubre, 19 65 - Vol. 44 No. 70 pp 157-165
- 56.- Stobaugh Robert B. Hydrocarbon Processing Septiembre 1965 Vol. 44 No. 9 pps. 210-218
- 57.- Stobaugh Robert B. Hydrocarbon Processing Mayo 1966 Vol.- 45 No. 5 pps 205-214
- 58.- Sulfolane Extraction.- Hydrocarbon Processing. Septiembre- 1970 Vol. 9 Pág. 247
- 59.- Tarhamm M.O. Chemical Engineering Progress, Vol. 62 No.2- Febrero 1966, Pág. 67-72
- 60.- Thermal Hydrodealkilati6n.- Hydrocarbon Processing. -- - Noviembre 1965 Vol. 44 No. 11 Pág. 277
- 61.- Udex.- Hydrocarbon Processing.- Septiembre 1970 Vol. 51 - No. 9 Pág. 248
- 62.- Weiss A.H. The Oil Gas Journal, Enero 22 1962 pág. 64-71

A P E N D I C E



FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO DETOL (HOUDRY PROCESS & CHE. CO.)

TESIS

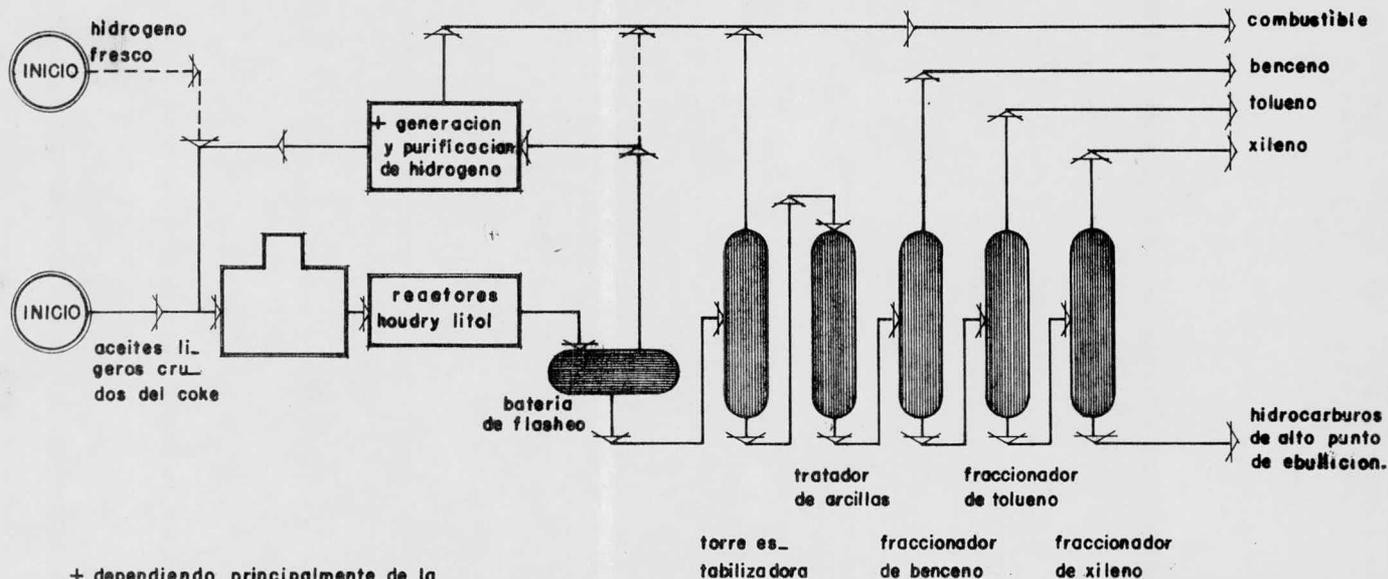
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





+ dependiendo principalmente de la disponibilidad del hidrogeno fresco

FACULTAD DE QUIMICA
PROCESO LITOL (HOUDRY PROCESS & CHE. CO.)

TESIS

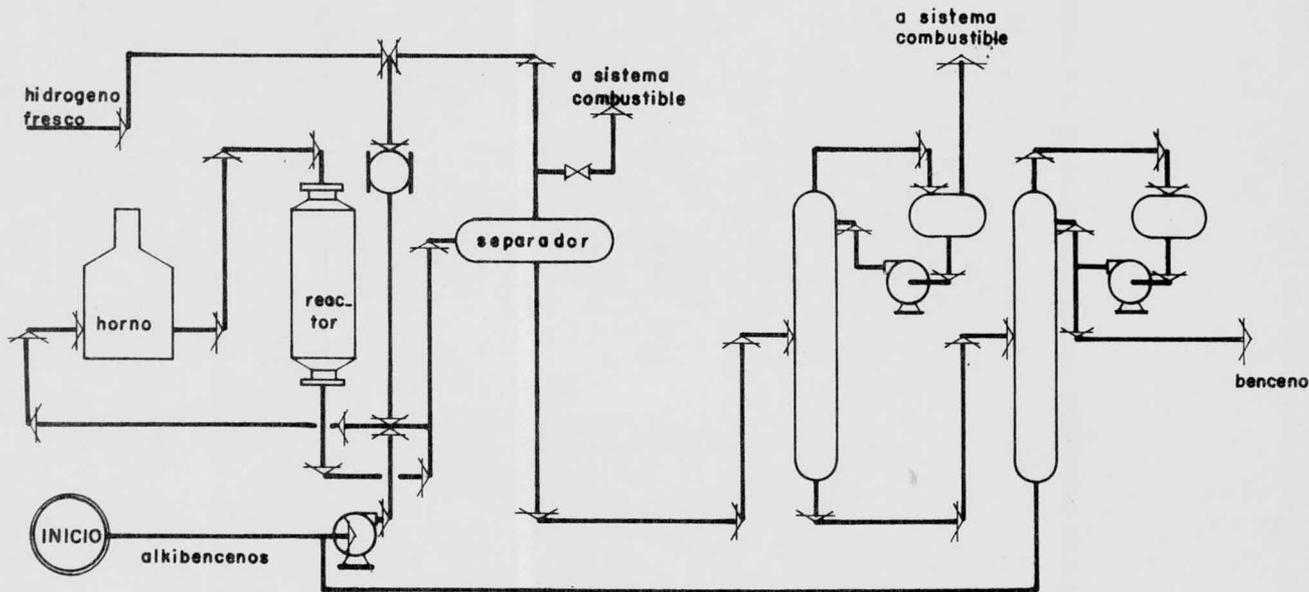
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO HYDEAL (UNIVERSAL OIL PRODUCTS)

TESIS

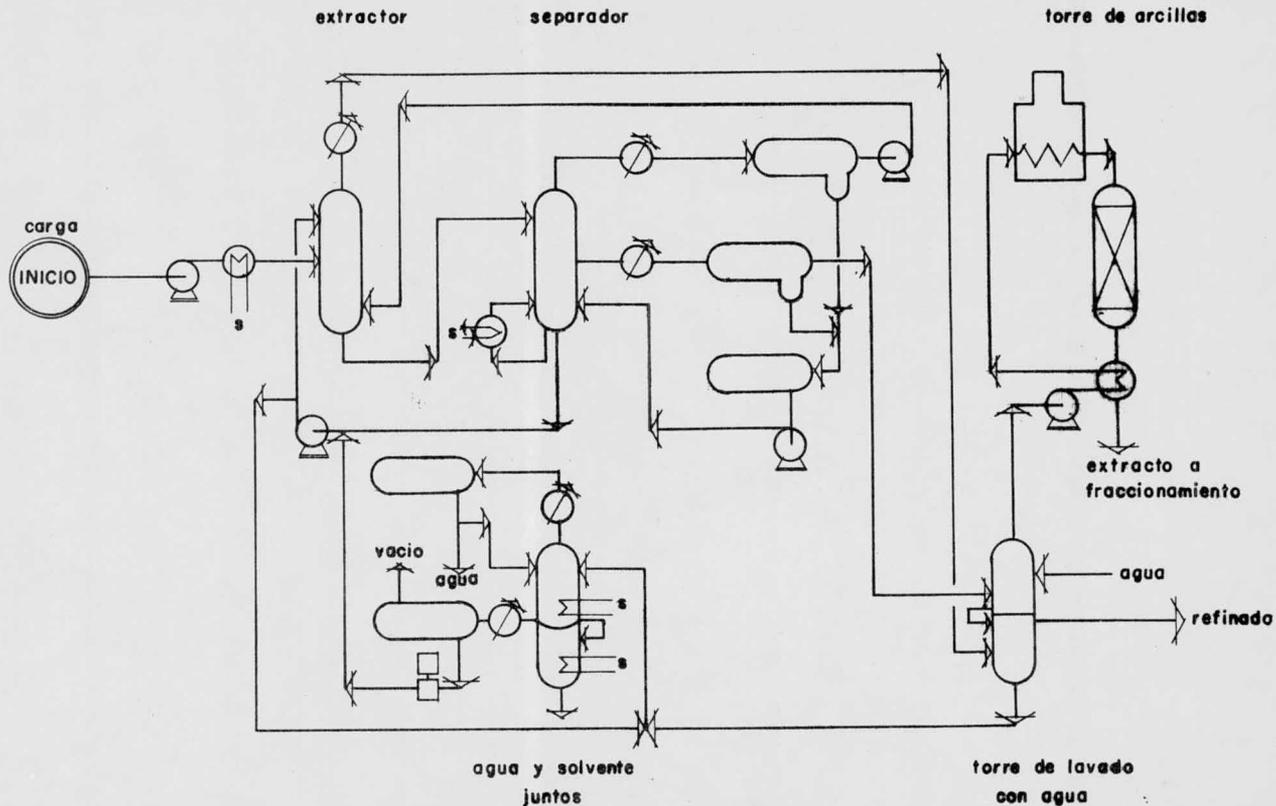
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO UDEX (UNIVERSAL OIL PRODUCTS)

TESIS

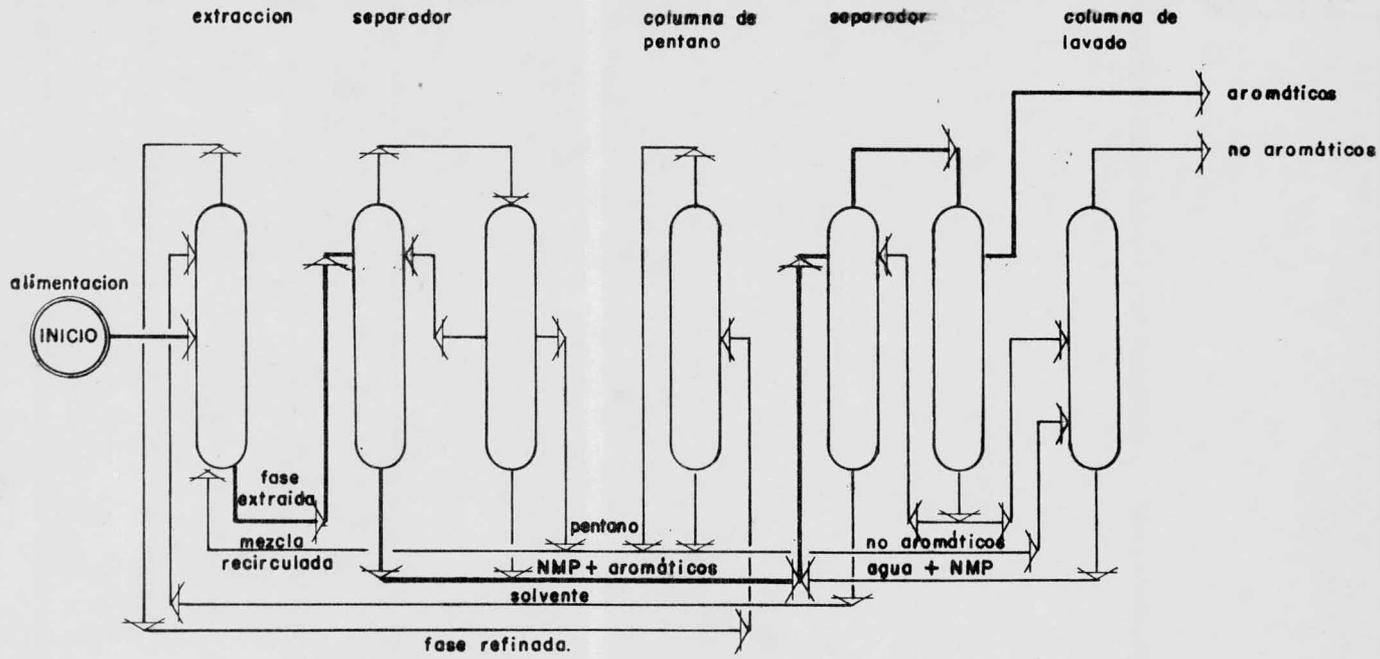
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO AROSALVAN (LURGI CORP.)

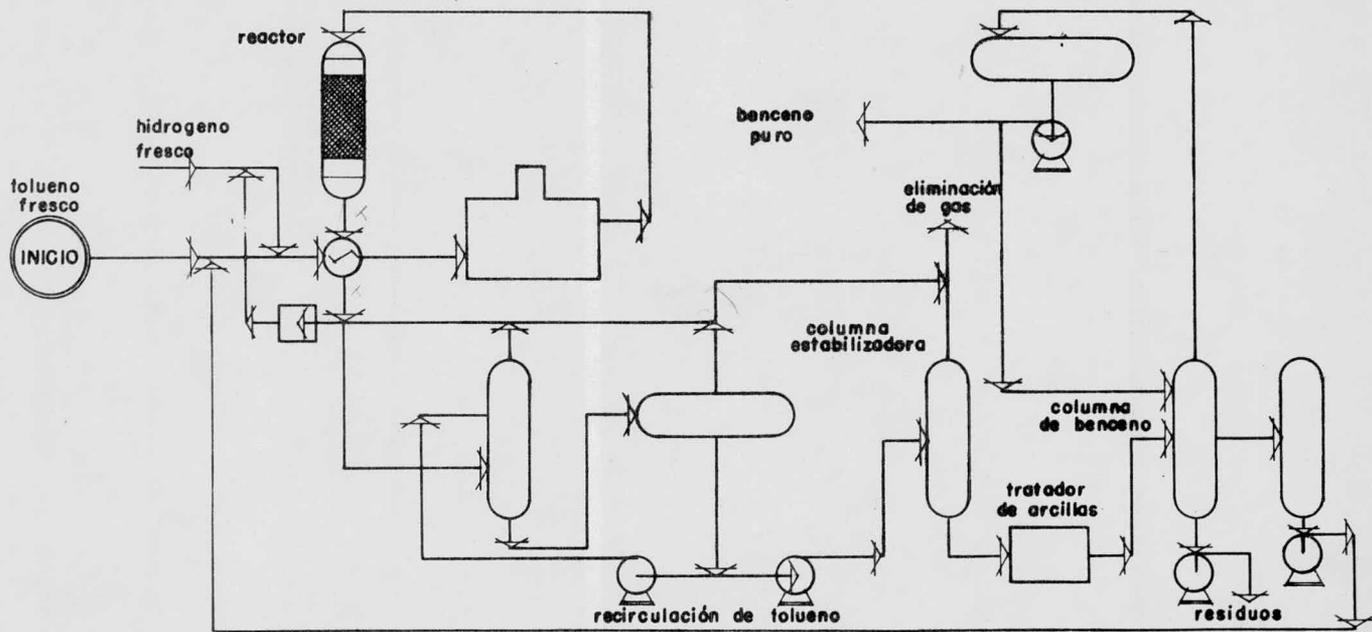
TESIS

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





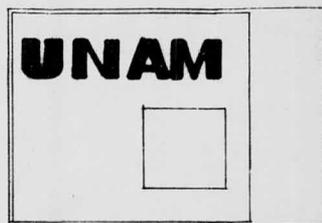
FACULTAD DE QUIMICA

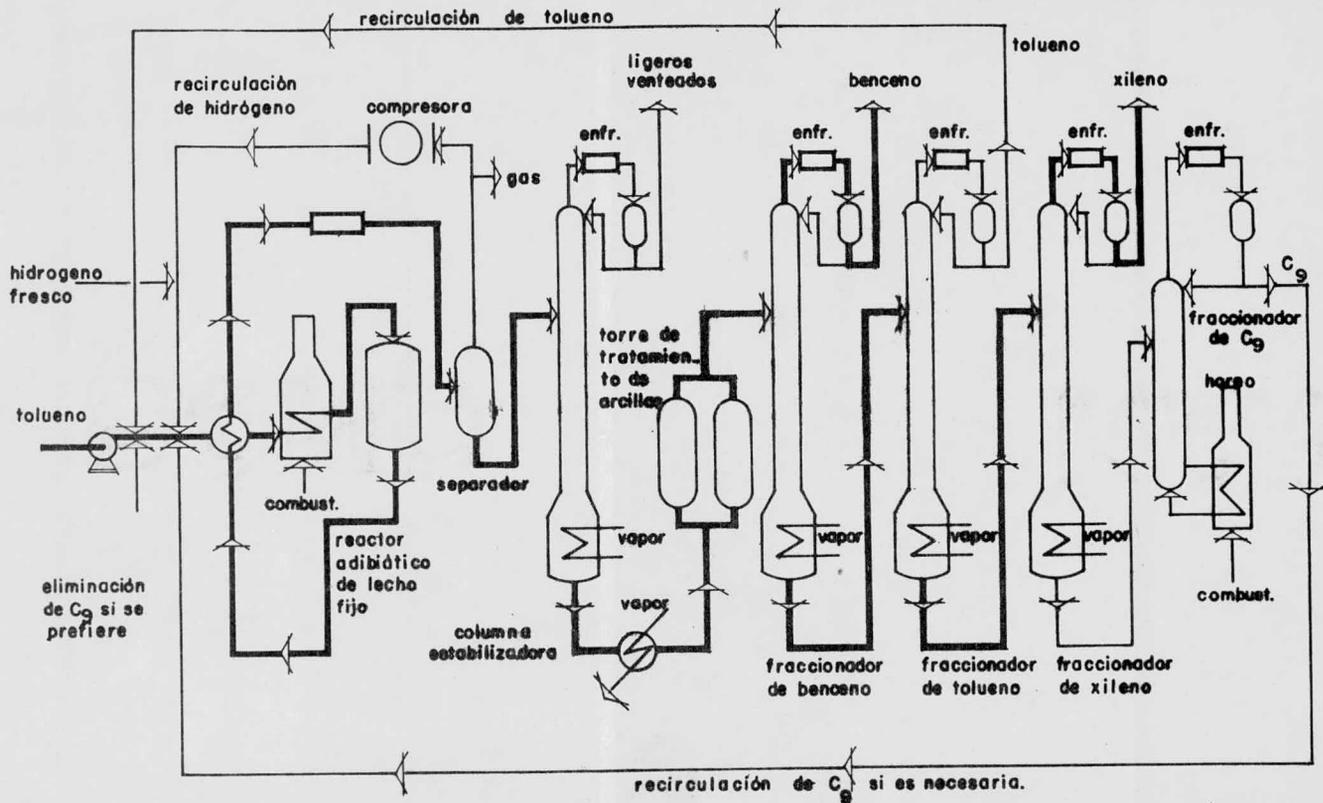
PROCESO SHELL BEXTOL (HIDRODEALK. CATALITICA)

TESIS 1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO TATORAY (TORAY INDUSTRIÉS INC)

TESIS

1977

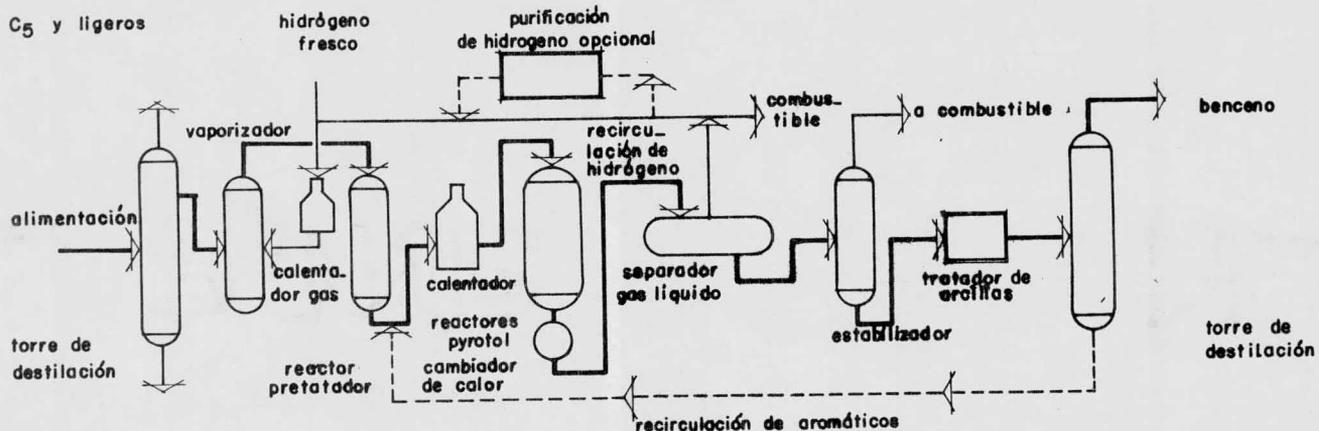
MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM



C₅ y ligeros



C₉ y pesados

FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO PYROTOL (HOUDRY PROCESS & CHE. CO.)

TESIS

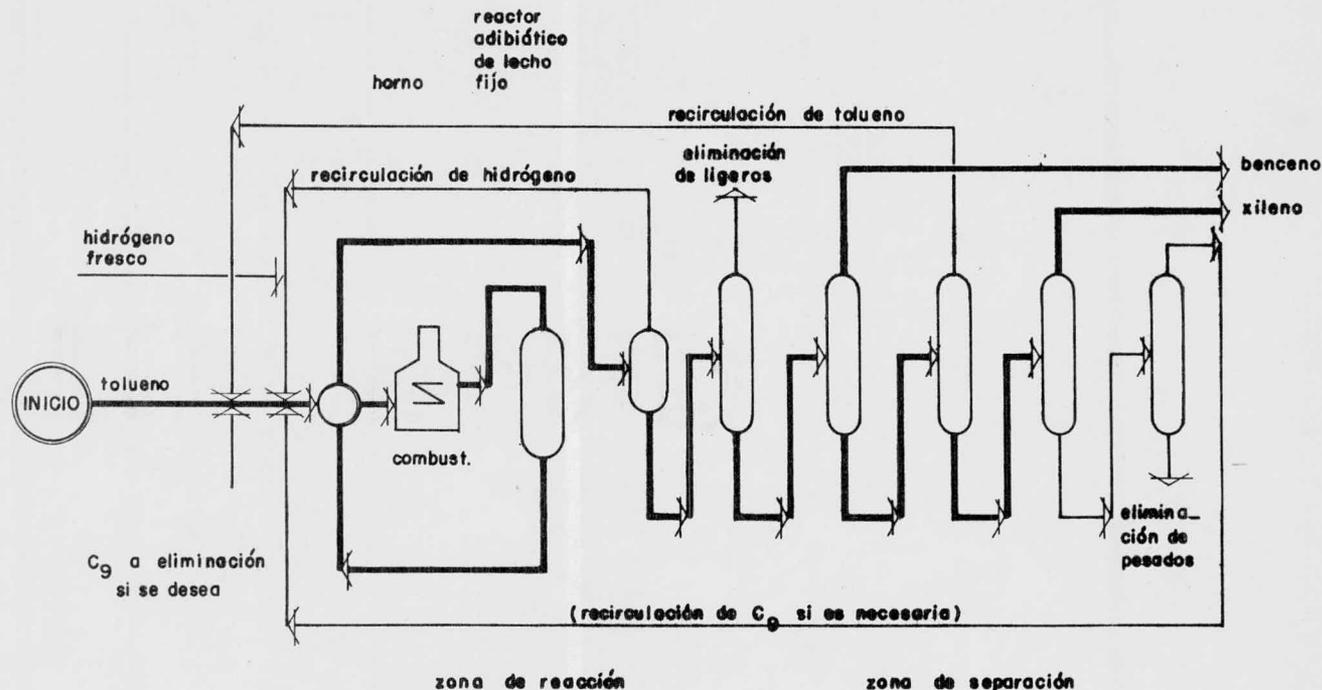
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO TOYO RAYON CO. LTD.

TESIS

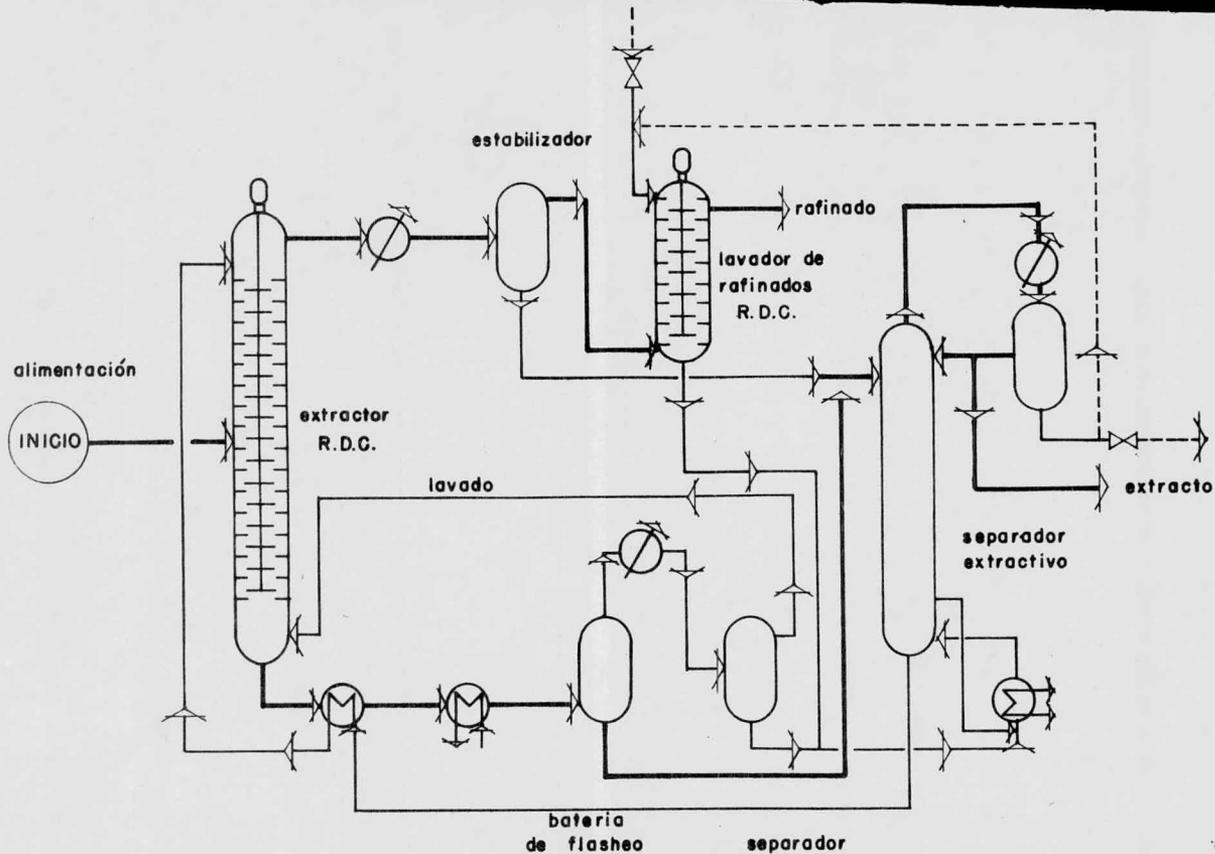
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO EXTRACCION CON SULFOLANO

TESIS

1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM

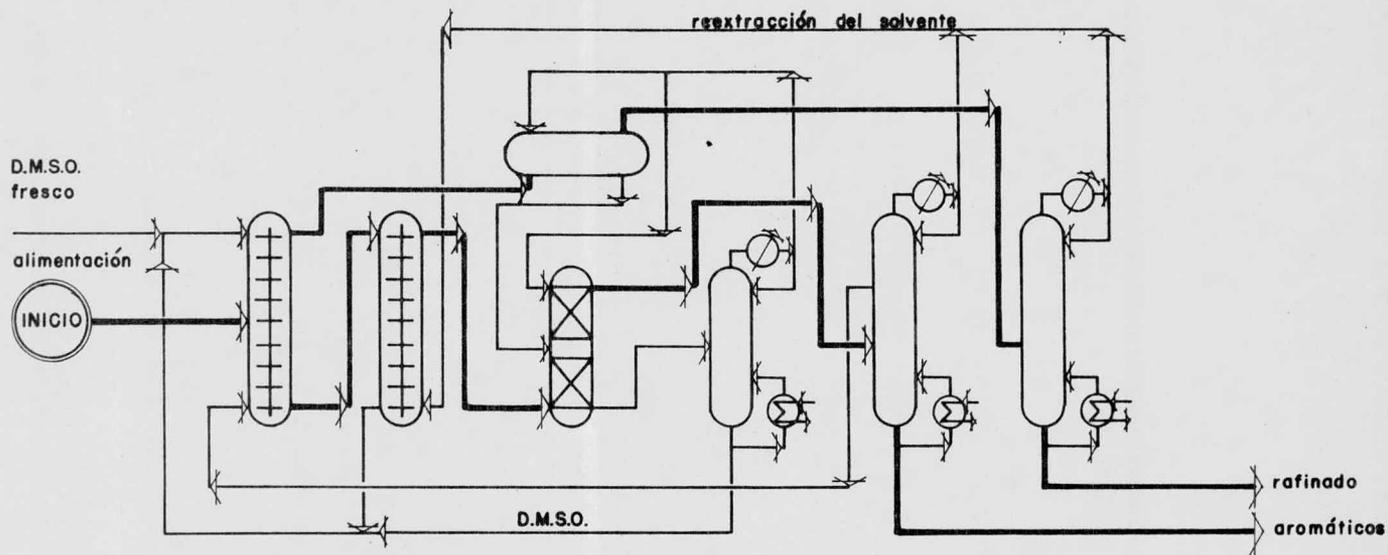


extracción

reextracción

lavado
con agua

extracción y destilación de
aromáticos y refinados



FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO EXTRACCION DE AROMATICOS (I.F.P.)

TESIS

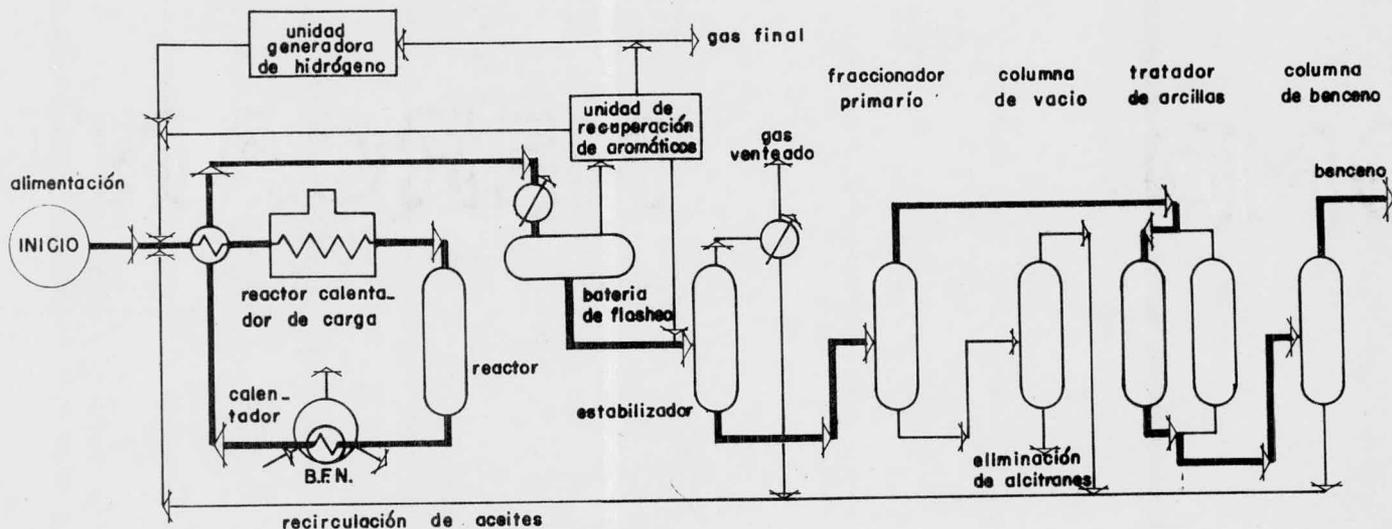
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO MHC (MITSUBISHI PETRO. CHE. CO. LTD.)

TESIS

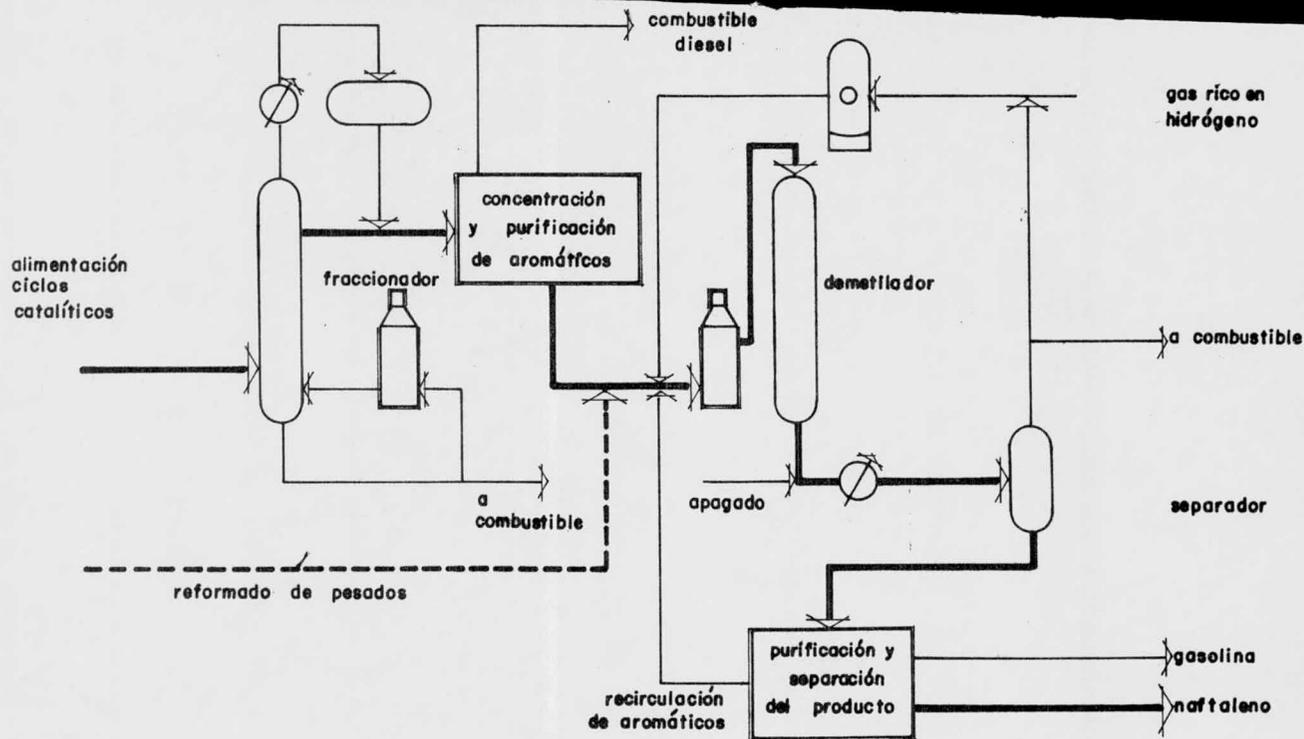
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO SUN OIL CO. (BENCENO)

TESIS

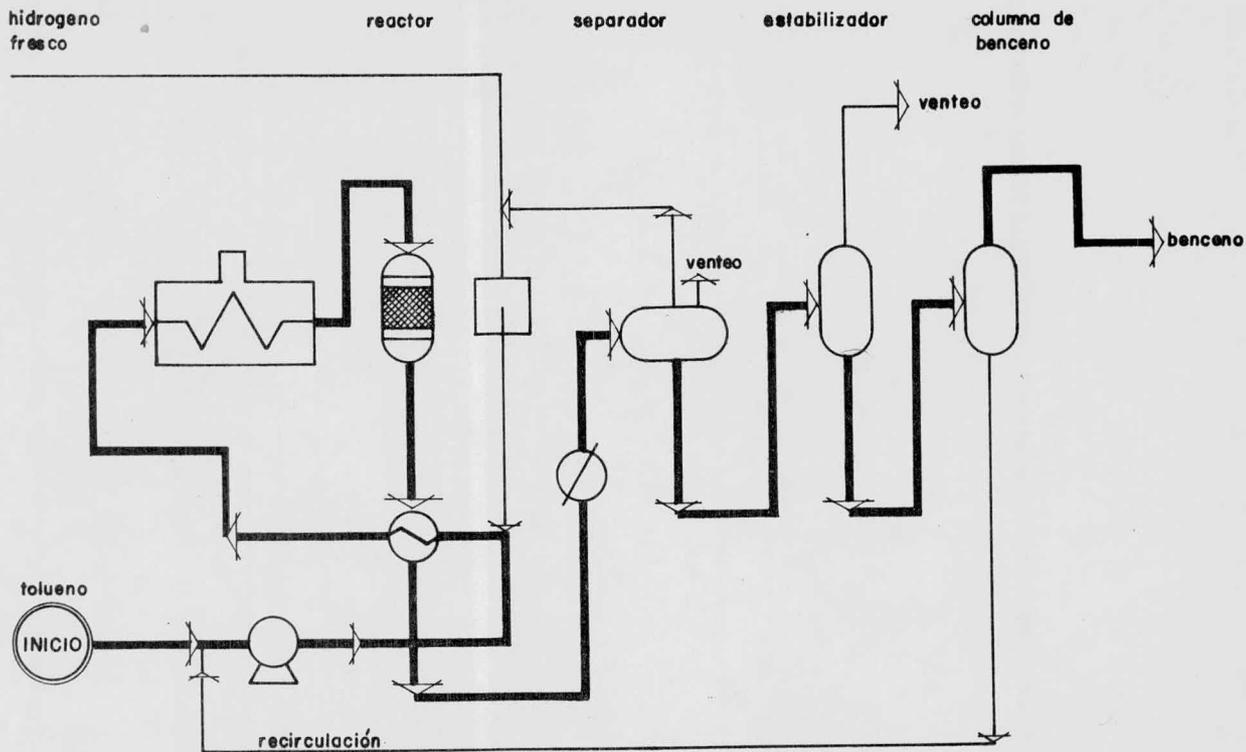
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO HIDRODEALKILACION PARA BENCENO

TESIS

1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

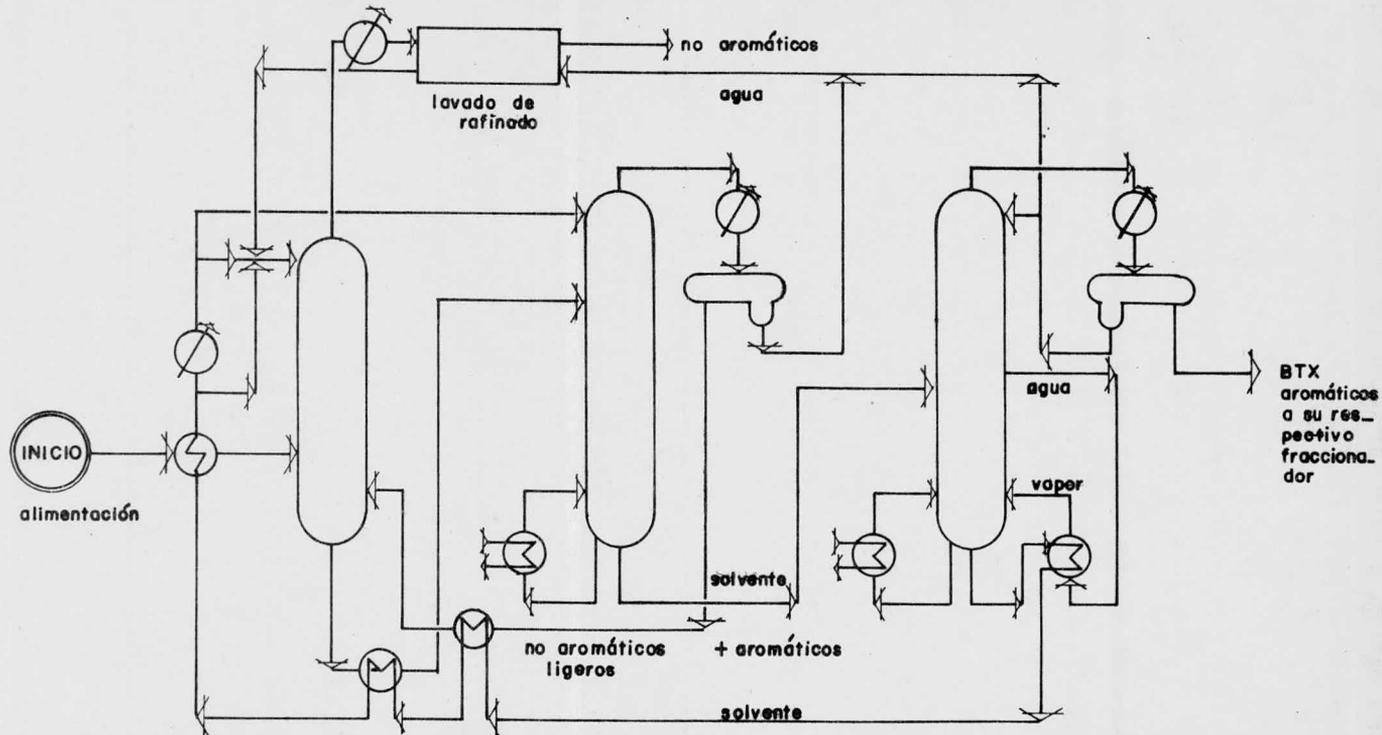
JOSE PANTOJA M.

UNAM



extractor columna de destilación extractiva

separador modificado



FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO FORMEX N. F. M.

TESIS

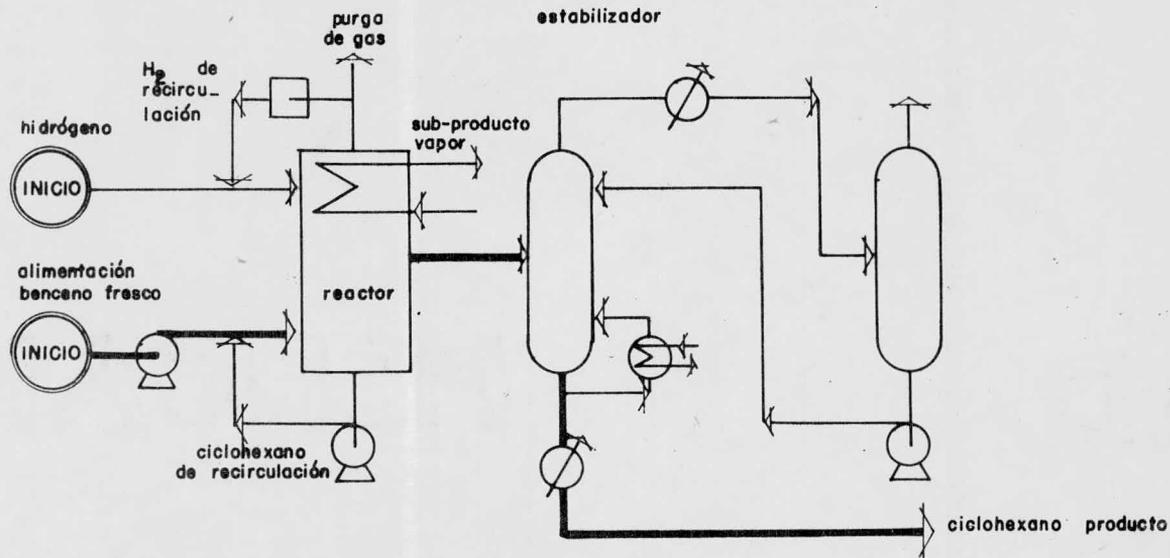
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO AROSAT LUMMUS CO.

TESIS

1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM

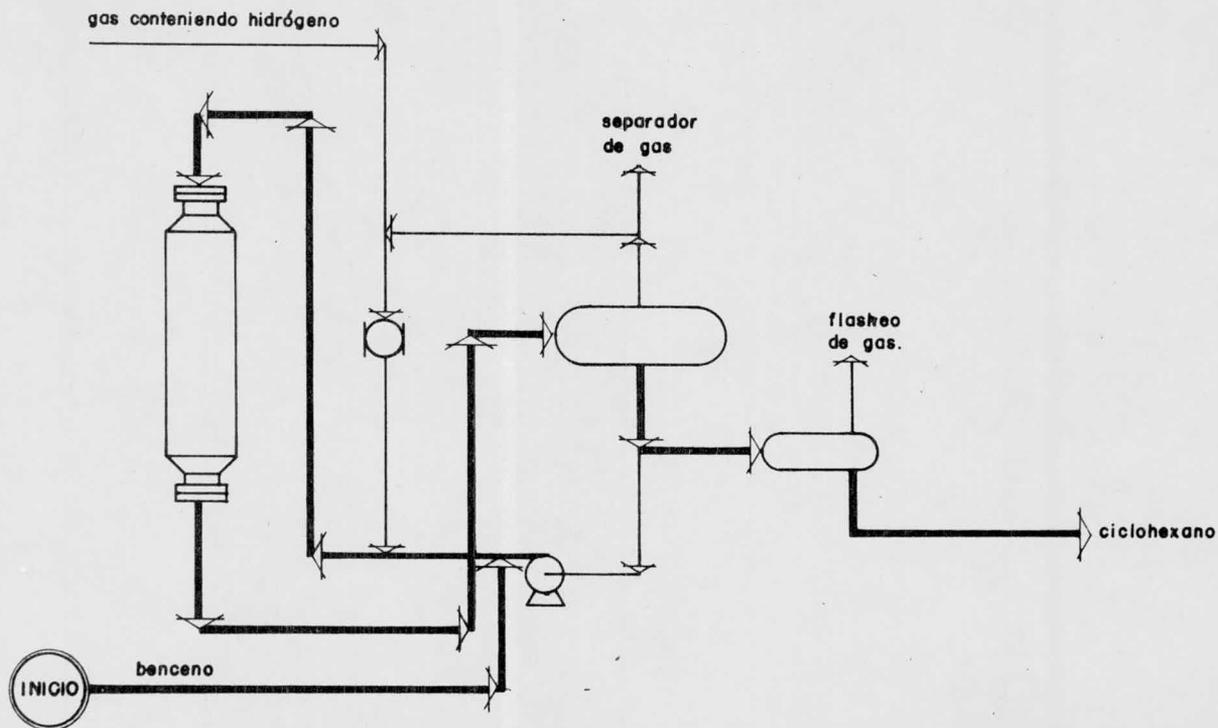


reactor

compresor

separador

batería de flasheo



FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO HYDRAR

TESIS

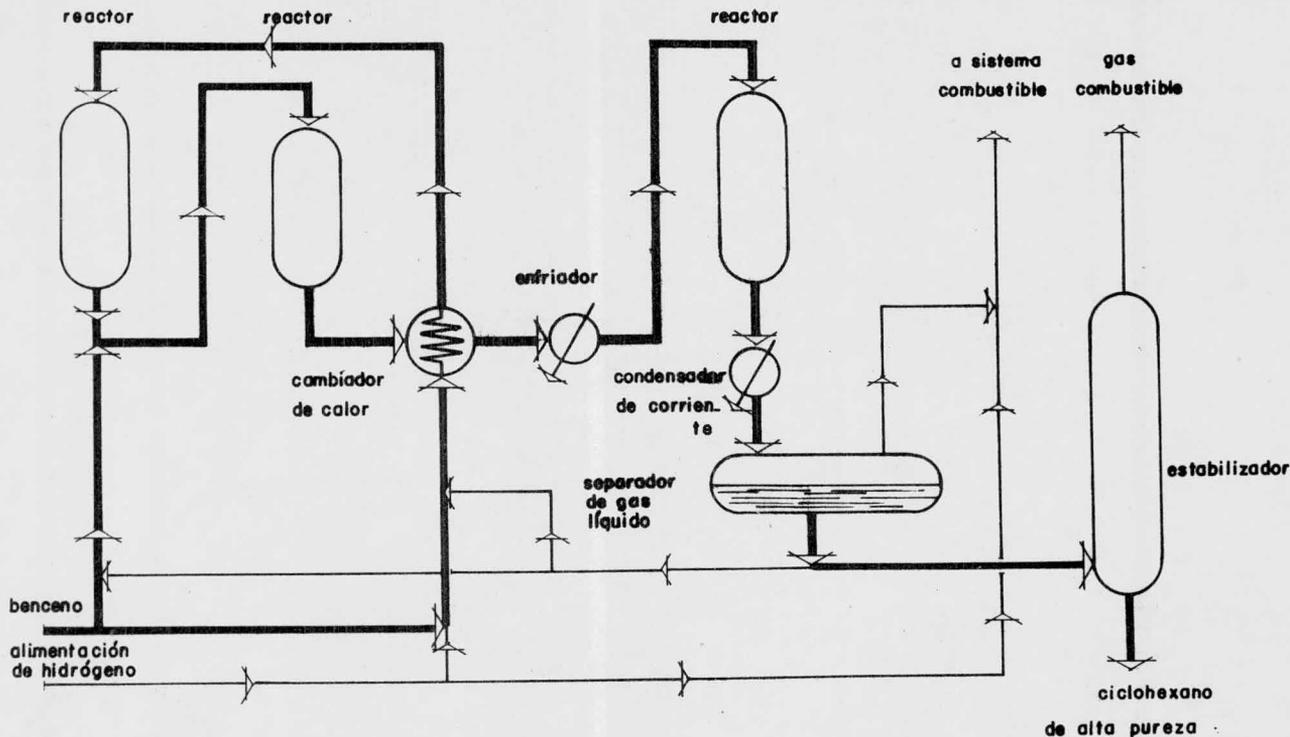
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO HOUDRY

TESIS

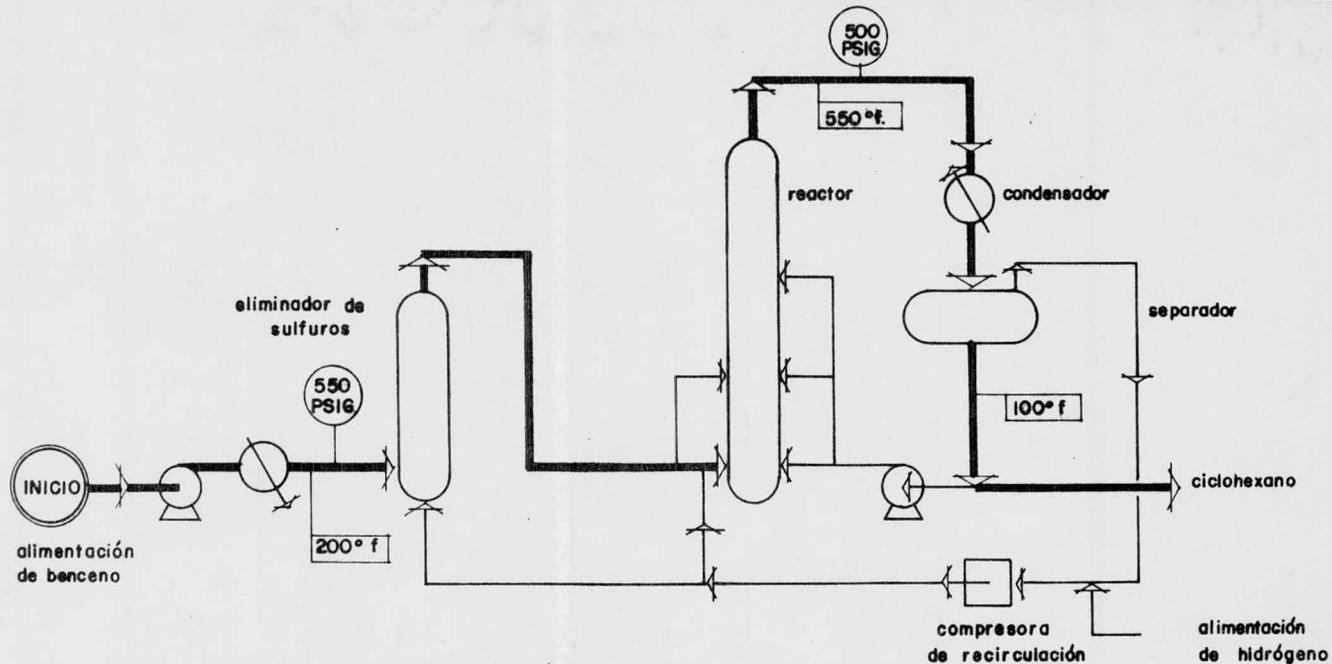
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO CICLOHEXANO HAINES & ASSOCIATES

TESIS

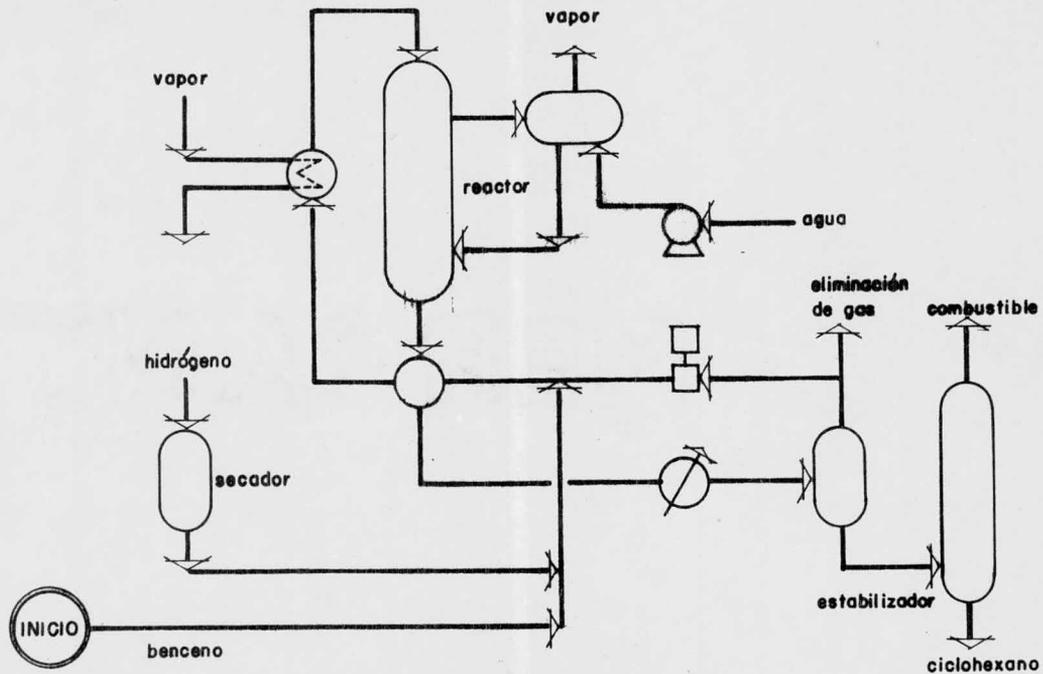
1977

MA JOSEFINA ALLENDE R.

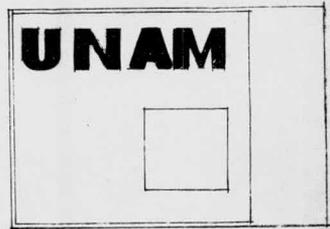
JOSE PANTOJA M.

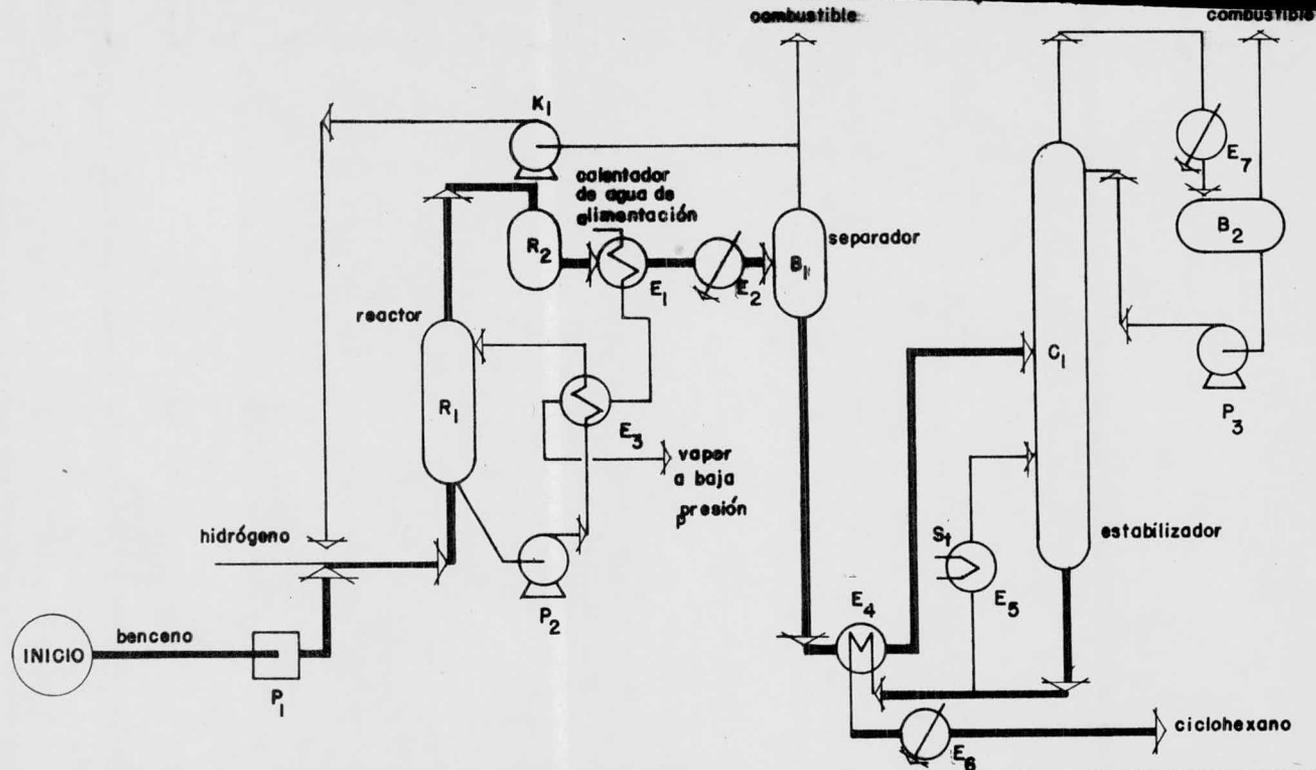
UNAM





FACULTAD DE QUIMICA	
PROCESO	HA-84 CICLOHEXANO
TESIS	1977
MA. JOSEFINA ALLENDE R.	JOSE PANTOJA M.





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO CICLOHEXANO I. F. P.

TESIS

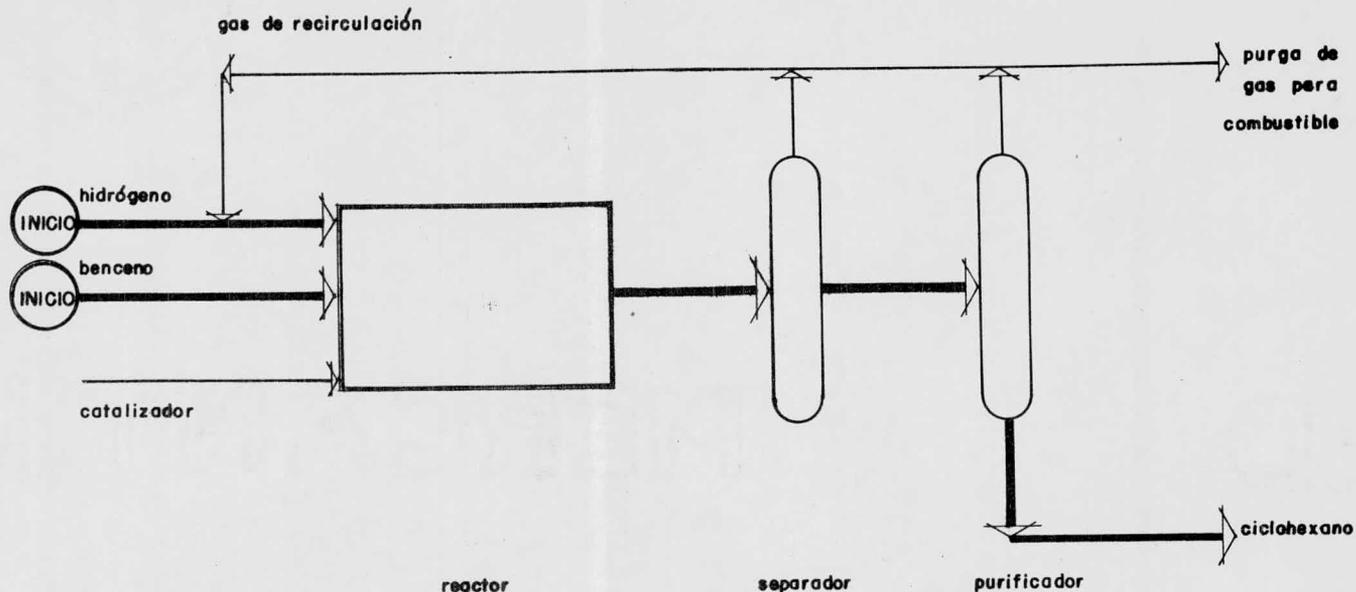
1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM





FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO MITSUBISHI (CICLOHEXANO)

TESIS

1977

MA. JOSEFINA ALLENDE R.

JOSE PANTOJA M.

UNAM

