

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

PROCESOS PARA FABRICAR BUTADIENO

M O N O G R A F I A

**QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A**

MIGUEL ANGEL PEREZ TROUBELL



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.

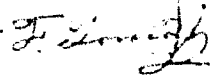
PRESIDENTE PROP. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ

JURADO ASIGNADO	VOCAL	*	HUDI STIVALST CORRAL
ORIGINALMENTE	SECRETARIO	*	FEDERICO GARCIA JIMENEZ
SEGUN EL TEMA	1er. SUPLENTE*		HUGO FERNANDEZ P.
	2do.	*	DAVID N. FIGUEROA TAGLE

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA .MEXICO D.F.:.....

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE MIGUEL ANGEL PEREZ TROBELL.

ASESOR DEL TEMA: DR. FEDERICO GARCIA JIMENEZ



AL SR. LIC. RAFAEL MURILLO VIDAL
CON MI PROFUNDO AGRADECIMIENTO
POR SU VALIOSA Y DESINTERESADA
AYUDA EN MIS ESTUDIOS, DESDE
SECUNDARIA HASTA PROFESIONAL.

A MI MADRE
POR SU FE Y SACRIFICIOS.

A MI HERMANO RAFAEL.
EN RECONOCIMIENTO A SU OPORTUNA
ORIENTACION EN MI ADOLESCENCIA.

A MIS HERMANOS

LEONEL Y MARLANO

A MI ESPOSA MARGARITA.

A MI HIJA ROSA MARIA.

**A TODAS AQUELLAS PERSONAS
QUE ME BRINDARON SU APOYO
EN MOMENTOS DIFICILES
EN MI VIDA ESTUDIANTIL.**

I N D I C E

Introducción	5
ANALISIS DE LOS PROCESOS PARA FABRICAR BUTADIENO	
I	
Aportaciones Rusas	10
Proceso Norteamericano	31
Método del Aldol	48
Proceso Houdry	51
SELECCION DE CARGA Y PROCESO PARA LA FABRICACION DE DE BUTADIENO.	
I	
Selección de la carga fresca	55
Selección del método de preparación de carga	56
Selección del proceso de extracción para solventes	59
PROPIEDADES DEL BUTADIENO	
III	
Propiedades Físicas	65
Propiedades Químicas	69
Bibliografía	75

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

Los conquistadores españoles observaron cómo los Aztecas jugaban con unas bolas fabricadas con el exudado lechoso, cuando aquél se dejaba endurecer. Aquellos nativos, lo mismo que hoy, consideraban al caucho indispensable para la cultura.

Y así, no solo lo utilizaban en su juego ceremonial "tlachtli" sino también como goma para mantener sus plumas y aderezos, como material impermeable, incluso para sus armas.

Los exploradores franceses, derivando el vocablo del nativo le llamaron "caoutchouc", debiéndose a Priestley la denominación inglesa "rubber".

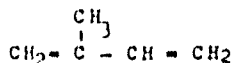
El desarrollo de la locomoción y, en un concepto más restringido, del automóvil, descansan en tres productos esenciales: combustible, lubricantes, cubiertas.

Los tres están formados por dos de los elementos más comunes de la Naturaleza: Carbono e Hidrógeno.

Carbono e Hidrógeno forman también aquel producto con que los Aztecas entretenían sus ociosidades.

En 1826, Faraday identificó la naturaleza hidrocarbonada del caucho.

Aceptando la palabra "mero" como término químico que expresa la molécula más sencilla ó unidad estructural de una sustancia el "mero" del caucho natural la constituyen el hidrocarburo diolefinico, isopreno. Este líquido tiene una fórmula de C_5H_8 estructural de:



La presencia de dos dobles enlaces en la molécula del isopreno permite su polimerización, llegando a formar las moléculas gigantes las cadenas casi infinitas en las cuales se considera descansan las propiedades de los "elastómeros" o de sustancia de naturaleza semejante al caucho.

Estas grandes moléculas, estas largas estructuras se forman por la asociación de simples moléculas de los "meros", tales como los unidos eslabones forman las cadenas.

El problema de la síntesis del caucho podemos decir es tan antiguo como la curiosidad humana por conocer la naturaleza de él. Hemos indicado que en 1826 Faraday le identificó como un hidrocarburo.

En 1860, Williams obtiene el isopreno a partir del caucho natural, y años más tarde, en 1879, Bouchard, mostró que el isopreno podía ser polimerizado a un material análogo al caucho natural.

Con gran ímpetu se desarrollarán los deseos de un caucho sintético al alcanzar en 1910 un elevado costo el natural.

Multitud de fracasos coronaron los anteriores intentos, pero todos ellos, vistos a la luz de más recientes estudios sobre polímeros, aportaban definidas enseñanzas, señalando la importancia definitiva de la estructura química, es decir, la disposición de los átomos en el edificio molecular, en la determinación de las propiedades finales del compuesto.

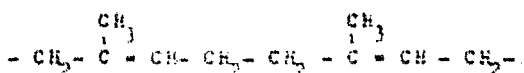
Es curioso que las primeras investigaciones de un caucho artificial fueran verificadas en Inglaterra, país que controlaba todo el caucho natural, si bien decisivas fueron en este campo las aportaciones

de los investigadores germanos y rusos.

Las primeras síntesis se basaban en la polimerización de hidrocarburos, tales como 1-etil-butadieno y 2,3-dietil-butadieno y butadieno.

Pese a que aquellos compuestos eran "cauchos", en amplio sentido de tal concepto, bien pronto pudo comprobarse eran inferiores al natural. Sin embargo, actualmente basta fabrica buena parte de su caucho sintético, por polimerización directa del butadieno, y si bien se ha mejorado el proceso, no se puede decir persisten las mismas dificultades fundamentales que en 1911, cuando fue sintetizado por primera vez por Lotzdev.

Demostrada la forma estructural del caucho natural, que correspondía a la siguiente:



y que el isopreno era el hidrocarburo fundamental, la atención se fijó como hemos indicado en análogos de él, comprobándose que el butadieno era el más prometedor.

Las deficiencias de los cauchos sintéticos iniciales y las dificultades para sintetizar el caucho natural fueron puestas en evidencia por los investigadores germanos, cuando en la década del 19-30-1940 decidieron conquistar tan estratégico material.

En sus trabajos comprobaron que la polimerización conjunta del butadieno y estireno, en lugar del butadieno solo ocasionaban un caucho artificial con definidas ventajas sobre los otros sintéticos y con grandes analogías con el producto natural.

Tal elastómero fue denominado "Buna-S".

No creemos que su manufactura es fácil. Los alemanes manteni-
an reservados los detalles del proceso e incluso restringían la ven-
ta de tal producto.

Además, los químicos alemanes no controlaban perfectamente -
el proceso, es decir, de un lote a otro había diferencias significativas

Por esta modalidad de caucho artificial, por ser la más dis-
ponible, la de mayor utilización práctica, se pronunciaron los america-
nos cuando, a consecuencia del ataque de los nipones a Pearl-Harbor, y
subsecuentes conquistas, los abastecedores de caucho natural proce-
dentes del lejano Oriente les fueron cortados.

De la magnitud del esfuerzo desplegado es claro índice que
en menos de tres años la producción de "Buna-S", sin contar con otros
tipos de caucho, fue superior al consumo de caucho natural de los diez
de la guerra.

En el GRS (Government Rubber-Styrene) denominación nortea-
mericana del "Buna-S".

El material básico del GR-S, caucho sintético, es el butadieno.

Tres partes de éste y una de estireno, en presencia de aditi-
vos dan origen a unas cinco partes de caucho comercial.

El butadieno puede fabricarse del petróleo, a partir del eta-
nil por tres métodos o a partir del butilenglicol, producto derivado -
del reino vegetal a través de procesos de fermentación.

En aquellas países que disponen de fuentes naturales, de hi-
drocarburos, la obtención del butadieno a partir de ellos se ofrece más
económica. Y así, en el programa norteamericano de emergencia de la -

segunda guerra mundial, el 65% del butadieno se planeó obtenerlo del petróleo, y así 13 de las 16 fábricas pensaron utilizar el petróleo como materia prima, destinando solo tres plantas a la producción a partir del etanol.

La importancia actual del butadieno, no solo se debe a su empleo como materia prima en la fabricación del caucho artificial, sino a sus múltiples usos, pudiéndose afirmar que es uno de los pilares básicos en la industria orgánica sintética.

C A P I T U L O I

ANÁLISIS DE LOS PROCESOS PARA FABRICAR BUTADIENO.

El butadieno ha sido sintetizado a partir del etanol mediante diferentes procesos y diversas fases intermedias.

APOSTACIONES RUSSAS

La conversión directa del alcohol etílico a diolefina fue comunicada primeramente por Ipatieff, en su estudio clásico de la pirólisis de los alcoholes. Pasando vapores de etanol sobre aluminio finamente dividido a 350 a 550°C., obtenía porcentajes fraccionales de butadieno.

El método directo de transformación del etanol a butadieno, aparentemente con un rendimiento satisfactorio desde el punto de vista comercial, iniciado por los investigadores rusos, y del cual numerosos detalles de las operaciones fueron descritas, es el conocido por el nombre de su autor, Lebedev, en él, todo era conocido, salvo la naturaleza del catalizador. Prominente lugar entre los procedimientos ocupó este método en el que, partiendo del acetaldehído, se llegaba al 2,3 butilenglicol en cuatro fases:

- 1.-Obtención del aldehído acético por oxidación de etanol.
- 2.-Condensación del aldehído a aldol.
- 3.-Reducción del Aldol a 2,3 butilenglicol.
- 4.-Deshidratación del 2,3 butilenglicol a butadieno 1,3.

Este proceso se ha visto reducido en gran número de pasos al obtener el glicol, a partir de productos carbonitrados por fermentación controlada.

En 1915, Ostrenskienny sugirió un método de obtención de butadieno, a través de la acción catalítica del óxido de aluminio sobre una mezcla de alcohido acético y etanol, creando un proceso en dos fases de transformación del alcohol etílico en butadieno 1,3 considerando el alcohido acético, como simple producto de oxidación del etanol.

No tuvo en manos del investigador ruso éxito comercial el proceso sugerido, que años más tarde, en manos de los investigadores de la Carbide and Chemical Company norteamericana, en días de angustia nacional, había de salvar el fardo de la carencia de caucho natural.

Siguiendo un orden cronológico, vamos a ocuparnos primeramente del proceso de Lebedev, con un detenimiento que quizá se nos califique de excesivo, pero sus consideraciones justificadas para mejor entender procesos posteriores.

El proceso de Lebedev fué conocido a través de una patente británica, la cual podemos resumir como sigue:

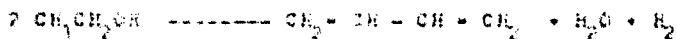
1.^o- Un proceso para producir diolefinas, consistente en calentar alcoholes, metílico, etílico o propílico, o sus mezclas con una mezcla formada por un catalizador capaz de catalizar la separación del agua.

2.^o- El proceso anterior le caracteriza el uso de presión reducida y rápido enfriamiento de la mezcla reaccionante.

1^o.- El proceso, indicado en párrafos precedentes, es adecuado para producir butadieno 1,3 cuando se calienta etanol con una mezcla de óxido de aluminio y zinc.

La información anterior se ve ampliada en una patente rusa, en la que se dice utilizar alcoholes anhidros, catalizadores tales como el óxido de uranio, capaces de actuar de modo simultáneo, separando de los alcoholes agua e hidrógeno, o catalizadores formados a partir de hidrosulfatos o óxidos de aluminio con óxidos o sales de manganeso.

El proceso se basa en la ecuación:



La anterior reacción tiene un rendimiento teórico por cada 100 partes de etanol de 28.7 partes de butadieno 1,3, partes de hidrógeno y 19.1 partes de agua.

El rendimiento práctico de él es, sin embargo menor, pues la formación de subproductos es numerosa, cualitativa y cuantitativamente.

En una valoración de los méritos relativos del método de Lebedev, comparándolo con el de formación de butadieno a partir, por ejemplo, del glicol butilénico, presenta el método de una fase o fase (Lebedev) la ventaja de una menor necesidad de instalación, así como de manipulación, si bien su rendimiento no es elevado como el otro aludido, en el cual todas las fases intermedias pueden ser bien controladas. Además, el producto resultante del proceso en una fase es mejor puro, indicando una pureza máxima del 35% para el butadieno obtenido en el proceso Lebedev.

El precisar una instalación menos compleja fue, sin duda, factor de decisión en el tiempo en que Rusia creó su industria del caucho sintético, lo mismo que en en las épocas del planeado industrial, acuciadas por situaciones de guerra.

Muchos de los problemas que hay que afrontar para transferir alcohol etílico en butadieno y la subsiguiente purificación, son comunes a todos los métodos de obtención.

La variedad de subproductos formados en la reacción catalítica de Lebedev es una indicación de las complejas reacciones que se verifican por efectos del catalizador.

Estudiando los componentes formados, tanto en pequeña como en gran escala, se puede intentar una explicación del mecanismo de formación del butadieno.

La formación de sustancias puede aznacrse a una doble, triple o cuádruple unión de cadenas etílicas, pero la formación de compuestos de un número impar de átomos de carbono supone mecanismos más complejos. Los catalizadores usados, como hemos aludido, están formados de dos componentes una parte deshidratante, la cual, al actuar independientemente sobre el etanol, produciría a temperatura seleccionada principalmente etileno y agua. La otra parte, la deshidrogenante, nos produciría hidrógeno y aldehído.

Seguendo este criterio, los principales productos de la reacción serían etileno y aldehído acético. Pero si nosotros hacemos pasar sobre el catalizador una mezcla de los compuestos ultimamente citados, la cantidad de butadieno producida es casi inapreciable.

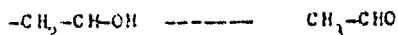
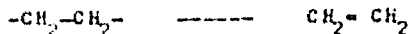
Las moléculas de olefina y aldehído, aparentemente no reaccionan entre sí en las condiciones en que actúan los catalizadores de Lebedev; la interreacción debe verificarse, si tal ocurre, en el estado activo de decir, con anterioridad a la reconstitución de las moléculas estables.

Lebedev sugirió una explicación, no imposible, indicando la formación de dos tipos de "radicales" libres, quizá mejor llamarlos fragmentos, formados en la superficies activas del catalizador,



El posterior comportamiento de tales fragmentos, absorbidos sobre la superficie del catalizador, depende de factores, tales como la composición del catalizador, distribución de su superficie, naturaleza individual de los fragmentos, duración de su contacto con la superficie fase gaseosa adyacente, la temperatura, la presencia de hidrógeno naciente, etc., etc.

A partir de los fragmentos citados, la formación presunta de etileno y aldehído acético no es difícil de interpretar; por estabilidad del fragmento "a" tenemos el etileno:



Estos fragmentos, al perder, por así decirlo, la adherencia a la superficie del catalizador, pueden reconstruirse en sí mismos en moléculas estables, como hemos señalado en renglones precedentes, o reaccionar de modos diferentes.

No debemos olvidar la coexistencia de hidrógeno nascente, así como la existencia de valencias libres, o los extremos de los fragmentos, lo que incrementa, junto a la existencia de enlaces olefinicos, el número de reacciones y cuerpos posibles de un modo extraordinario.

Tampoco echaremos en el olvido las condiciones operantes del proceso de Lebedev: $400-450^{\circ}\text{C.}$, y unos segundos de contacto con la zona catalítica a la presión atmosférica.

La temperatura operante es demasiado alta para favorecer la formación de compuestos de alto peso molecular, y a tal temperatura, la estabilidad térmica de sustancias de posible formación es baja.

Resultando de la descomposición térmica un depósito considerable de carbón sobre la superficie del catalizador.

A partir de los fragmentos propuestos por Lebedev, los productos que con mayor facilidad pueden formarse son:

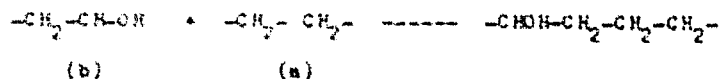
- 1.-Hidrocarburos no saturados
- 2.-Alcoholes
- 3.-Compuestos Carbonílicos

La formación de productos pertenecientes a la primera clase se ve confirmada en la práctica experimental.

Parte del etanol no reacciona y aparece en los productos de reacción; lo mismo aparecen los alcoholes primarios originados en el proceso. Los alcoholes secundarios son menos estables, siendo completamente deshidratados.

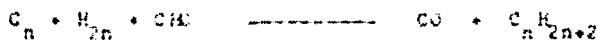
Como ejemplo ilustrativo, se muestra a continuación la forma a

del n-butanol, por hidrogenación de las valencias, terminales de los fragmentos reaccionantes a:b:



Los compuestos carbonílicos suelen aparecer en forma de aldehídos y cetonas, tanto saturados como insaturados.

Para explicar ciertos compuestos que aparecen con un número impar de átomos de carbono, no está mal recordar la descomposición de tales aldehídos a las temperaturas operantes en óxido de carbono, cuya presencia se justifica en los gases de contacto y en hidrocarburos impares.

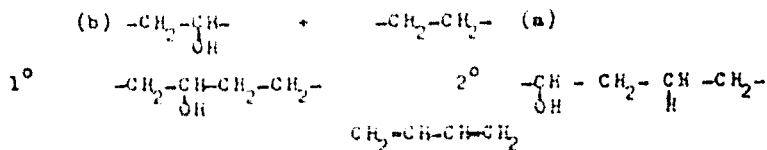


Todos los subproductos resultantes tienen una posible explicación en cuanto a su mecanismo de formación. Es razonable pensar que al menos algunos productos de la reacción catalítica son el resultado de una de un mecanismo.

Exponer todos los sugeridos por Lebedev en su trabajo de 1933 cae fuera de los límites que nos imponimos.

Vamos a fijarnos ahora en el propuesto por el investigador ruso para el butadieno, sustancia de interés primario para esta exposición.

Admitidos los fragmentos o radicales libres de Lebedev, los dos mecanismos siguientes fueron sugeridos por el citado autor ruso:



En el primero, el fragmento (b) se combina con el fragmento (a).

Los elementos del agua se separan y la molécula se estabiliza.

En el segundo mecanismo, que existe una diferencia de orientación de los fragmentos, se indica así como al separar el agua hay una supuesta migración de un átomo de hidrógeno del tercero al primer átomo de carbono.

¿Cuál de los dos es más real?

Ambos parecían posibles, en la época de Lebedev.

El proceso de Lebedev ha sido constantemente mejorado, incrementado e incluso duplicado en su rendimiento en lo que a la producción de butadieno se refiere.

Los altos rendimientos en butadieno sugieren que la combinación de los supuestos fragmentos precede a la recombinación de fragmentos idénticos.

Con lo expuesto hasta el presente, nos hemos ceñido solamente a la descomposición primaria del etanol, es decir, al proceso o producto resultantes de pasar sobre el catalizador por una sola vez el producto a reaccionar (etanol en estado gaseoso) y un posterior análisis de los productos de reacción. Separando, por así decir, el alcohol no reaccionado el aléxico acético, el éter, el etileno y el agua, con los subproductos principales de la reacción del etanol sobre el catalizador de Lebedev.

Trabajos experimentales demuestran que, salvo el éter, ninguno de los subproductos principales pueden ocasionar la formación de butadieno cuando se les hace pasar sobre el catalizador binario de Lebedev.

Siendo mas preciso el aldehido acético, forma trazas de butadieno al hacerle actuar en idénticas condiciones a las utilizadas para el alcohol. Pero ni el etileno ni el agua dan ni la mas mínima traza de dióxido.

Lo anterior no es evidencia definitiva de que los citados productos formados en el proceso reaccionante, de estar presentes, no desplazarán de modo favorable el rendimiento de butadieno, pues la cantidad de alcohol consumido en su formación pudiera utilizarse en la producción de butadieno.

El caso práctico seria una recirculación total o parcial de los subproductos principales, en proporciones idóneas, para aumentar rendimientos, con las consiguientes ventajas económicas. El estudio de los efectos de las adiciones de productos relacionados al etanol reaccionante permitiría, de otra parte, una mejor comprensión del mecanismo del proceso de Lebedev.

Por Gorin se han estudiado los efectos de las adiciones al etanol reaccionante, no solo de los subproductos, sino también de otras sustancias.

Las experiencias de Gorin demuestran que al incrementar las cantidades de aldehido acético, adicionadas al etanol y pasada esta mezcla sobre el catalizador de Lebedev se manifiestan cambios significativos en los rendimientos.

La cantidad de productos gaseosos se reduce de modo enérgico.

Así, en una mezcla formada por 50 partes en peso de etanol y otras tantas de aldehido, la cantidad de gas generado es de 25 veces menor que cuando es solamente alcohol puro.

El butadieno contenido en el gas se incrementa gradualmente, alcanzando un máximo cuando las proporciones de alcohol-aldehído es de 70:30

Cuando las proporciones pasan a 50:50, el descenso en el butadieno presente en el gas se intensifica.

Si el butadieno resultante se calcula sobre el total de la mezcla reactiva, el máximo se presenta cuando aquella la forman 50 partes de alcohol, más 20 partes de aldehído.

Si el rendimiento en diolefina se calcula sobre el etanol, el máximo se produce cuando aquel es acompañado de 20 a 30 partes por peso del aldehído.

Como hemos indicado anteriormente, el aldehído puro es completamente inactivo al pasar por el catalizador en una mezcla de productos líquidos gaseosos, siendo, sin embargo, la cantidad de butadieno resultante del orden de "trazas" o "indicio".

El trabajo de Gorin ha tenido notables consecuencias prácticas.

El reconocimiento de que el aldehído, adicionado en cantidades moderadas al líquido de reacción y su intervención activa en la formación del butadieno, ha conducido a la práctica, iniciada hacia el año de 1938, de recircular el aldehído con alcohol rectificado, hecho que cuenta notablemente en el rendimiento final de la diolefina.

También han sido estudiadas por Gorin las influencias de la adición al alcohol reaccionante del éter, etileno, agua o butanol normal.

El éter contribuye a la formación de butadieno.

Ya indicábamos que era capaz de formar la diolefina cuando se le hacía pasar sobre el catalizador de Lebedev. Una explicación de ello puede

Hallarse en que el etil etílico, por descomposición catalítica, engendra cierta parte de alcohol.



y éste, al actuar sobre el catalizador de Lebedev de modo normal ocasionaría la diolefina.

El etileno, por su considerable estabilidad térmica, no sufre prácticamente alteración cuando se le pasa por el catalizador de Lebedev a temperaturas inferiores a 300°C .

La adición moderada de agua (6 al 25%) no afecta prácticamente el rendimiento de butadieno, pero al incrementar la dilución, disminuye el total de diolefina, apreciándose también energéticos cambios en la marcha del proceso. Los rendimientos de etileno, butadieno y buteno-2 declinan, mientras el contenido en compuestos carbonílicos se eleva.

La manufactura actual del butadieno usa alcohol crudo (84.6% de alcohol absoluto en peso). El rendimiento de butadieno es igual al que se obtiene con alcohol rectificado (92.5% de alcohol absoluto en peso).

Para Habatier el agua va en detrimento del proceso de deshidratación, hecho confirmado por los colaboradores de Lebedev, que obtienen menores rendimientos progresivos de butadieno al pasar la proporción de agua de una reducida cantidad.

El alcohol etílico no toma parte en la formación de butadieno su presencia es negativa y reduce el rendimiento de diolefina.

Durante el primer periodo (1932-33), el rendimiento en por ciento del alcohol convertido era del 20 al 25. Mejorando catalizadores, mejores controles y dominio de la manufactura, hizo pasar el rendimiento al 29% en

1918, y alcanzó el 40.41 O sea, 70% del teórico, en Diciembre de 1919. Esto se debió, en parte, a una mejoría en la tecnología, y en parte, a la recirculación del Aldehído.

Como resultado de los cambios en la técnica, el aldehído no puede ser considerado como subproducto principal de la catálisis de Lebedev, pues es completamente sustruido a proceso, perdiéndose sólo unas fracciones muy reducidas.

La deshidrogenación y deshidratación simultánea del alcohol etílico es una reacción acompañada de un incremento en volumen. En condiciones ideales el volumen (en fase gaseosa) se dobla.

El proceso es endotérmico. En las condiciones de factoría, 220 Kcal. se requieren para convertir catalíticamente un kilogramo de etanol. Por razones de termodinámica, la alta temperatura y la baja presión (atmosférica o subatmosférica) están en favor de las reacciones catalíticas de este tipo.

Aparte de lo citado, la selección de las condiciones óptimas del proceso radica principalmente en las observaciones experimentales.

Varios pueden ser los criterios en relación a las condiciones óptimas del proceso:

- a).-En desdoble la obtención del más alto rendimiento en butadieno. La palabra "rendimiento" suele ser usada para designar el tanto por ciento de butadieno obtenido en la conversión catalítica de una cantidad teórica máxima.
- b).-La finalidad debe ser un máximo en la producción total para cada aparato, expresando, por ejemplo, kilogramos de butadieno por aparato -

hora.

ci.- Hay que relacionar la cantidad de alcohol que, escapando de la conversión catalítica, aparece entre los productos de reacción. Surtanto por ciento puede referirse bien al alcohol reaccionante o con relación a cada unidad de peso de butadieno producido, detiendo ser la utilización de aquel la máxima posible.

En la práctica, la economía de la operación depende de los tres - parámetros aludidos, cuyos límites no tienen punto común.

La eficacia del proceso depende de un gran número de factores ex - ternos, entre los cuales podemos citar:

- 1.-Actividad del catalizador, la cual está sujeta a su composición química, a su naturaleza física, al grado de subdivisión, al método de activación, al envenenamiento del catalizador, recirculación y otros factores comunes a las catalíticas heterogéneas.
- 2.-Temperaturas
- 3.-Presiones
- 4.-Tiempo de contacto (velocidad de alimentación de la masa a reaccionar).
- 5.-Sustancias añadidas al producto principal.

Respecto, el catalizador es una mezcla mecánica de dos componentes (hidrocloratos u óxidos de aluminio con óxidos o sales de manganeso). A y B. El componente A es la parte deshidrogenante, proveiendo la descomposición "aldénico - hidrógeno). El B es la porción deshidratante formadora del agua-etileno. Posteriormente, el catalizador se mejoró por la adición de promotores c y d .

Al variar las proporciones relativas de los componentes A y B,

se modifican las proporciones y naturaleza de los productos catalizados.

Cuando el componente A actúa, el rendimiento de butadieno es de un 5-6%.

Cuando lo hace con el B, el rendimiento en diolefina es nulo.

El máximo rendimiento en butadieno lo da una composición del A de un 78% y un 22% del B.

Desde un punto de vista de actividad, la porción B, la fracción del hidratante, es más completa que la A, puesto que el alcohol por él pasado sufre sus efectos, engendrando productos diferentes del alcohol etílico.

En contraste, el componente A, hidrogenador, sólo logra modificar una relativa pequeña parte del alcohol, así el 10% del etanol que sobre él pasa resulta inalterado..

A la luz de la teoría de Lebedev, el máximo de la producción de butadieno debe obtenerse cuando la acción catalítica conjunta del A y B ocasionen cantidades iguales de fragmentos a y b, porciones olefínica y carbonilo.

Se logra el máximo de butadieno producido cuando la mezcla de los catalizadores es de, aproximadamente un 75% del componente A y un 25% del componente B.

Las funciones catalíticas de los componentes A y B deben proceder de modo simultáneo y, por tanto, los dos catalizadores deben estar íntimamente mezclados.

Lo indicado puede conseguirse mediante una pulverización individual en molino de bolas idóneo, hasta un tamaño de 0.3 mm de diámetro, mezclando ambas y homogeneizándolas bien, por rotación en tambor, duran-

te a 6 horas.

La mezcla de polvos secos se le adiciona un peso igual de agua y se le transforma en una pasta homogénea. Se deja estar, con frecuencia hay un ligero incremento de temperatura.

Se prensa la pasta a través de un cedazo de cobre, cuyos orificios presentan un diámetro de unos tres milímetros, adoptando la pasta una forma de cilindros curvados, morfología que recuerda a los helmines. Estos granos se secan durante cuatro o seis horas, de 60° a 80°, en una corriente moderada de aire. Al secarse, suelen formarse aglomeraciones, fáciles de individualizar en pequeños cilindros curvos. El resto pulverulento se separa.

La activación de tales catalizadores, durante la cual parte del agua, incluso la combinada de modo químico, se elimina, se logra por calefacción a 300-350°C. por diez horas, en ligera corriente de aire. Catalizadores más recientes han requerido temperaturas más bajas y mayores periodos de tiempo.

La catálisis heterogénea es un fenómeno de superficie; por tanto, la dispersión del catalizador juega un papel importante.

La forma y tamaño de las partículas fueron investigadas por Lebedev y colaboradores que encontraron más adecuada la forma no comprimida de cilindros curvados que la comprimida en forma de lentejuelas.

El área superficial del catalizador es factor bien interesante, siendo conveniente que está sea la mayor posible, dentro de los naturales límites. En el caso de los cilindros, no hay duda son porosos y, por tanto, la real y verdadera superficie del catalizador no es fácil de determinar.

Para incrementar la porosidad del catalizador se le han incorporado sustancias combustibles, no habiéndose comunicado los resultados obtenidos.

Los trabajos para determinar las condiciones óptimas de forma y tamaño del catalizador se pronuncian por una forma cilíndrica curvada, de uno a tres milímetros de diámetro, sin grave compresión.

Factor limitante en la reducción del tamaño del catalizador es el que tipos de reducidos tamaño pueden ser arrastrados afuera en la rápida corriente de los gases en las cámaras de reacción.

La naturaleza material de la cámara de reacción influencia en algo la marcha del proceso catalítico.

El hierro es inferior al cobre. El hierro revestido de vidrio o aluminio da resultados iguales al cobre. Las retortas usualmente utilizadas en la producción son con frecuencia vidriadas de esmalte resistente al fuego.

La forma de el reactor catalítico no parece ha de ser especial, siempre que la temperatura se distribuya de un modo uniforme.

Smirnov pudo comprobar que, independientemente de la construcción de la cámara catalítica, el óptimo de la producción de butadieno obtenible de una retorta en un tiempo dado, siendo todas las demás variantes constantes, era proporcional a la cantidad de catalizador empleado.

No escapó a la despierta mente observadora de Lebedev que la eficacia del catalizador decrecía al pasar el tiempo. Es decir, se hacía viejo, perdiendo capacidad de trabajo.

Tanto la cantidad absoluta de gas generado del alcohol como la cantidad de butadieno presente en el gas declina con el tiempo.

Al parecer, a las catorce horas de trabajo el catalizador empieza a perder poder catalítico, y su eficacia comienza a declinar; al final de la hora declinamos el rendimiento de butadieno, calculado en porcentaje del alcohol convertido, baja del 21 al 17% aproximadamente.

La razón principal de la fatiga del catalizador es el depósito de carbón en su superficie, obstruyendo poros y reduciendo su superficie.

El carbón actúa por sí como catalizador, derivando la reacción en una dirección indeseable.

El carbón formado en la superficie catalítica procede de la descomposición térmica y es inferior a la temperatura precisa para el proceso catalítico de Lebedev. Observaciones del citado autor y sus colaboradores sugieren un depósito irregular del carbón sobre la superficie del catalizador, asociado principalmente con el componente deshidratante B. Usualmente se forma 1 o 2% en carbón, con respecto al catalizador, en un periodo de doce a dieciséis horas.

El depósito de carbón es más rápido con un catalizador nuevo que en uno regenerado.

La suposición de que la película carbonosa se deposita principalmente en los centros activos de deshidratación se ve favorecida por las modificaciones que ocurren en el proceso catalítico. En la fase gaseosa se observa un incremento de hidrógeno y un descenso de hidrocarburos no saturados, siendo acompañado en el condensado por un enriquecimiento en compuestos carbonílicos (aldehídos). La cantidad total de alcohol descompuesto

decrece notablemente.

La reducción en el número de fragmentos etilénicos (a) disponibles se refleja de modo desfavorable para el rendimiento en butadieno mientras que el 2-buteno e hidrocarburos insolubles en agua, cuya formación se visualiza a través del fragmento alifático (b) se incrementa en cantidad. La teoría de los fragmentos reactivos (a) y (b) encuentra aquí otro punto de apoyo en el hecho de que la rinda 2-buteno-butadieno se incrementa al fatigarse el catalizador, y la suma de ambos permanece constante.

El catalizador se regenera, por combustión del depósito carbonoso, en una corriente de aire.

Para llevar lo anterior a la práctica, la administración del alcohol se interrumpe; la cámara se barrida con un vapor para prevenir cualquier explosión, la temperatura se eleva a 450°C . y el aire se inyecta dentro de la cámara de reacción.

Ya que el catalizador, más bien su componente B, se inactiva a temperaturas superiores a 600°C , el aire debe introducirse con precaución para evitar que una rápida combustión del carbón provoque un sobrecalentamiento del catalizador. Por lo general, la temperatura se mantiene entre $520-540^{\circ}\text{C}$. La combustión del carbón no se verifica simultáneamente en toda la masa del catalizador, se inicia en los puntos de contacto con la corriente de aire y se extiende desde estos puntos a toda la masa catalítica.

Con frecuencia, la combustión del carbón ocasiona puntos de sobrecalentamiento, los cuales sólo pueden ser combatidos de modo efectivo cesando la corriente de aire.

En algunas industrias, la regeneración del catalizador suele verificarse con una corriente de aire y vapor. El progreso de la regeneración se vigila analizando el contenido en CO_2 del aire que sale del reactor.

El tiempo preciso para regenerar un catalizador original es de ocho a diez horas.

La experiencia ha demostrado que el tiempo de regeneración puede reducirse inyectando aire de modo simultáneo en diferentes regiones de la cámara. La regeneración se suspende cuando el contenido en anhídrido carbónico del aire que sale del reactor es menor del 1%.

Una regeneración más intensa, una regeneración absoluta, no mejora los rendimientos posteriores de butadieno.

Las condiciones de trabajo de los catalizadores regenerados han sido determinadas mediante observaciones experimentales, utilizando ciclos de contacto de doce horas de duración, seguido de la correspondiente regeneración a $500-550^\circ\text{C}$., hasta que la salida de CO_2 indica la reactivación.

A partir del décimo ciclo-regeneración, el porcentaje absoluto de alcohol convertido, que estaba en las proximidades del 20% decaende al 16% quedando reducido al 14% cuando el ciclo y reactivación llega a la veinticincoava vez.

La vida de los catalizadores modernos esta en las proximidades de las mil horas.

Los cambios que ocurren con los catalizadores regenerados manifestados por los productos resultantes, sugieren que el descanso de actividad por las repetidas regeneraciones es debido a un mecanismo semejante al producido por el depósito del carbón; la desactivación del componente B.EE en este caso, la desactivación del componente deshidratante y, por tanto, la

disminución de la capacidad catalítica, se debe probablemente a los cambios en la estructura cristalina del componente B, por la influencia de las temperaturas elevadas.

Como ya hemos indicado, el proceso de conversión catalítica del etanol a butadieno es endotérmico, precisando más de 220 kcal. por kilo de alcohol absolutamente transformado.

La reacción no procede uniformemente a través de la masa del catalizador, siendo más intensa en las del catalizador que primero contacta con los vapores del alcohol. En consecuencia, el calor consumido es también mayor en las regiones próximas a la entrada de la masa reaccionante.

Se ha demostrado que si se divide una capa de catalizador de una altura total de tres metros en cuatro porciones o áreas individuales de calefacción, cada una de 0.75 metros, casi se precisa el triple de calor para la región primera que para las otras para mantener la cámara catalítica de 425° a 450°C .

El alcohol fué precalentado a 425° - 450°C . antes de entrar en la zona catalítica.

Es fácil deducir de lo anterior que el precalentamiento del alcohol es un factor de importancia. Se ha demostrado que para una altura dada de capa catalizadora el rendimiento de butadieno desciende de un 19.4% a un 12%, cuando la temperatura a la cual el alcohol entra en el reactor se le hace descender desde 450° a 300°C . Parece ser que en este último caso - parte del catalizador actúa puramente como un precalentador, al examinar las primeras capas del catalizador, con el cual el alcohol se pone en contacto a temperatura baja, se le halló, no carbonosa de color blanco, incluso después de un tiempo prolongado. Ello nos indica que en esas zonas no se -

verificar la descomposición catalítica del etanol.

Una serie de factores deben recordarse y mantenerse presentes en relación con la temperatura y el rendimiento del proceso catalítico:

- a). El catalizador pierde estabilidad con las altas temperaturas. El aumento de etanol con el tiempo a activar el catalizador y favorece una reacción secundaria, es, se viene parte promueve la descomposición del catalizador formado, y, este permanece un tiempo excesivo en contacto con el agua de alta temperatura.
- b). La elevada temperatura, puede activar de modo diferente las dos componentes del catalizador a un grado tal, que su acción catalítica se modifica e impulsa el proceso a otras direcciones, con lo cual se crea un efecto diverso.
- c). La temperatura, cuando es difícil de reducir de la anteriormente indicado, afecta la vida del catalizador.

PROCESO NORTEAMERICANO

Como una consecuencia de la segunda guerra mundial y al ser invadidas por los japoneses las Indias Orientales, productoras de casi la totalidad del caucho natural, los norteamericanos se vieron obligados a resolver el problema del caucho sintético.

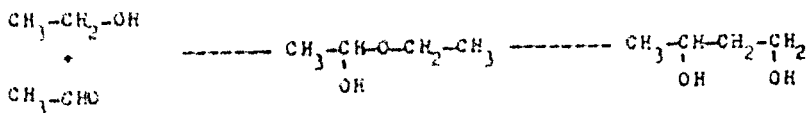
No desconocían los estudios realizados en Rusia por Lebedev, así como los de los investigadores alemanes.

Los norteamericanos, enfocan sus trabajos a obtener el butadieno - partiendo de materias primas de fácil adquisición para ellos como el petróleo y sus derivados, y a partir también del mismo producto de Lebedev, e el etanol, cuyas disponibilidades eran ilimitadas, tratando de mejorar el - proceso por una mejor comprensión de las secuencias de reacción, una tecnología más perfeccionada para lograr elevados rendimientos.

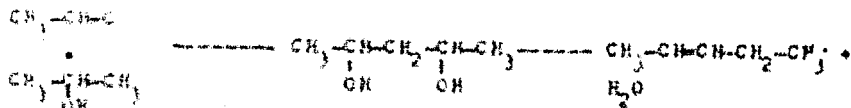
Ostromislensky y, posteriormente, Maximoff, obtuvieron butadieno a partir de diversas sustancias, tales como acetal dietílico, éter etilvinilo acetaldel, aldehído crotonico, etc., siendo estudiadas estas sustancias como fuentes potenciales para la obtención industrial del butadieno.

Haciendo pasar etanol y aldehído acético sobre un catalizador de alúmina, Ostromislensky obtuvo butadieno.

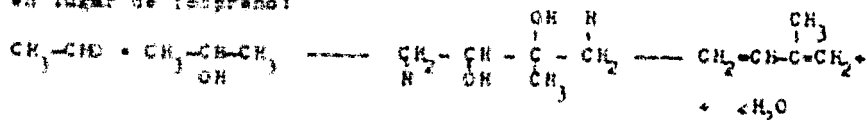
El investigador ruso llegó a la conclusión de que el glicol 1-3 butileno era el producto intermediario en la formación del butadieno, y su formación era a través de un hemiacetal del etanol y aldehído acético.



Para probar que era el grupo metilo y no el metileno del etanol, el que se combina con el carbono del grupo carbonilo del aldehído, Ostro - zinskiensky ataca la evidencia de sustituir el etanol por isopropanol ob - teniendo el piperileno.



en lugar de isopropanol:



La formación de piperileno demuestra que el átomo de carbono en posición "beta" al grupo hidroxilo del alcohol es el que, al final, se une al carbonilo del grupo aldehído.

El mecanismo propuesto por Ostroziensky para pasar al diol 1-3 carece de experimentación adecuada. Tampoco puede el autor raso demostrar en el caso del etanol y aldehído acético, como a partir de sustancias con dos átomos de carbono se forma cadena de cuatro del butadieno.

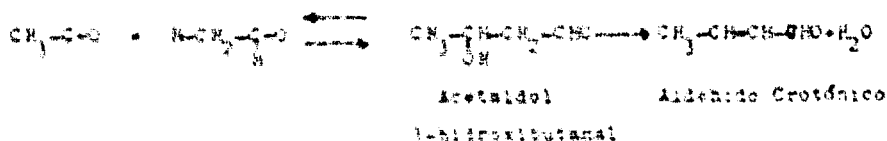
Indudablemente que la eficiencia y rendimiento del proceso de Ostroziensky podía mejorarse notablemente si las reacciones que ocurren en la formación del butadieno se determinaran perfectamente.

Quattlebaum, Foussaint y Luna investigadores de la "Carbide and Carbon Chemicals Corp." analizaron el problema de la obtención del butadieno.

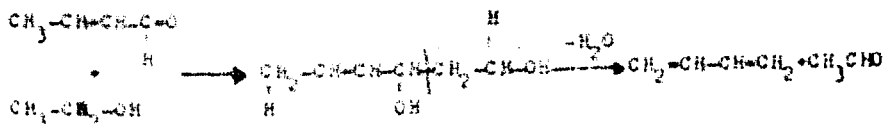
Para los investigadores norteamericanos se considera muy improba - ble el mecanismo propuesto por Letchev y sus colaboradores, inventores del proceso empleado actualmente en Rusia para fabricar butadieno. Consideran que no se puede partir de los fragmentos (a) y (b), que estos inducirían

a la obtención de cantidades considerables de etileno y butileno mayores que las resultantes y no consideran al aldehído que es un producto natural de deshidrogenar el etanol y que el grupo carbonilo es más reactivo que el alcohol en presencia del catalizador deshidratante.

Los investigadores de la "Carbide Carbon and Chemicals Co." sostienen que la formación del butadieno se lleva a cabo a través de una condensación del aldehído acético a acetaldol. Este se deshidrata a aldehído crotonico, que posteriormente pasa a butadieno.



Estudiando las posibilidades de este mecanismo se encontró que cuando el aldehído crotonico se pasa con etanol sobre un catalizador de alúmina, daban más fácilmente butadieno que cuando sólo se hacía pasar el alcohol. También comprobaron que en la fase anterior se formaba aldehído acético, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Estos resultados y el hecho conocido de la fácil conversión del aldehído acético a aldehído crotonico indican que la desoxigenación de este último aldehído, procedente de la conversión del primero, es uno de los pasos esenciales en la transformación del etanol y aldehído acético a butadieno, tanto en el proceso de Lebedev como en el de Ostromislensky, y que la determinación de las condiciones óptimas de tal reacción lograría una clara mejoría de rendimientos.

El empleo de varios catalizadores de Alúmina para la desoxigenación del aldehído crotonico por acción del etanol no mejoraron ni la calidad ni la eficiencia del proceso.

Se observó que la "tierra de Fuller", constituida principalmente por un silicato de magnesio y aluminio hidratado, mejoraba el proceso, obteniéndose un 50% de butadieno.

Empleándose una mezcla de 1.7 moles de aldehído acético y 18.0 moles de etanol, respectivamente utilizando un volumen de catalizador de 100 c.c., tierra de fuller, una temperatura de 165°C , y una velocidad de 115 c. c. por hora daba una alta eficiencia (40% de butadieno), obteniéndose como impurezas una mezcla de butileno.

El rendimiento o eficiencia se relaciona con el material inicial que se transforma.

Al sustituir el silicato aluminico empleado como catalizador por un gel purificado de alúmina, se logró una mejora tanto en la eficiencia de la reacción como en la calidad del butadieno, obteniéndose en algunos experimentos hasta 60% en butadieno de la masa gaseosa reaccionante.

Al pasar una mezcla de 1 mole de etanol y 1 mol de aldehído crotonico sobre el catalizador (gel de silicato), empleando un volumen de éste de 110 c.c., una temperatura de 165°C y una velocidad de alimentación de 110 c. c. por hora, se obtiene un buen rendimiento en butadieno, produciéndose una cantidad equivalente de aldehído acético.

El proceso no se aplica industrialmente debido a que las instalaciones son costosas y se requiere un número considerable de personal que las atienda.

Al pasar una mezcla de 1 molar de etanol y una mol de aldehído acético sobre 100 c.c. de catalizador (gel de silicio), a una temperatura de 165°C y a una velocidad de alimentación de 105 c.c. por hora, el butadieno se obtiene en mínima proporción. En este caso se dedujo, que el aldehído acético no sufría la condensación aldólica, fase previa de su transformación a través de una hidratación en aldehído crotonico, que forzaría el butadieno. Pues, de lo contrario, la dielofina se hubiera obtenido con buenos rendimientos. Si en el primer experimento, el papel del aldehído crotonico solo hubiera sido el de formar, a través de hidratación aldehído acético, no se hubiera formado más butadieno, que las mínimas porciones obtenidas con el citado catalizador cuando se emplea etanol-acetaldehído.

Se comprueba que el etanol y el aldehído crotonico dan un más alto rendimiento, y que es éste aldehído y no el supuesto producto de condensación ni los fragmentos saturados de Lebelev, el responsable de la formación del butadieno, empleándose gel de silicio como catalizador.

Experimentalmente se demostró que, cuando al gel de silicio se le impregna con óxido de tántalo también son muy efectivos los óxidos de circonio y columbico, el rendimiento en butadieno es mayor. La formación de aldehído acético se mantiene al ser empleado el catalizador impregnado por uno de los óxidos mencionados.

Si la proporción de aldehído no saturado y alcohol etílico es de 1 a 6, el volumen del catalizador de 200 c.c., la temperatura de 325°C , y la velocidad de alimentación de 100 c.c. por hora. La pureza del butadieno por volumen de gas resultante es bastante elevada, 90% de la masa gaseosa.

La producción de menor cantidad de aldehído sugierfa una transformación, por lo menos parcial de éste en butadieno.

Comprobada la eficacia del catalizador (gel de silicio con óxido de tántalo) se procedió a estudiar con la mezcla etanol-aldehído acético.

Se emplearon 7,5 partes de aldehído y 24 partes de etanol, 288 c.c. de catalizador, y una temperatura de 125°C y una velocidad de alimentación de 200 c.c. por hora.

Se obtuvieron rendimientos altos, 80% sobre el aldehído acético y el 60% sobre el etanol, el butadieno obtenido de una calidad superior a la que se obtenía por los métodos de Lebedev y Ostrowskiensky.

Para el mecanismo de la reacción los hechos que se deben considerar son:

- 1.-El aldehído acético no pasa sobre el catalizador gel de silicio y óxido de tántalo, se formará con rapidez el aldehído crotonico.
- 2.-Que el aldehído crotonico aparece en los productos de la reacción en pequeñas cantidades, al transformarse el aldehído acético y el etanol en butadieno al emplearse el mencionado catalizador.
- 3.-El aldehído crotonico se transforma rápidamente en butadieno por el etanol, en presencia del catalizador de gel de silicio y óxido de tántalo.

Estos hechos demuestran que el aldehído crotonico es el principal intermediario en la reacción aldehído acético-etanol, pero no excluye la posibilidad que el acetaldol pueda ser reducido por el etanol a 1,3 butilén glicol, el cual posteriormente se deshidratará a butadieno.

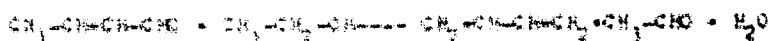
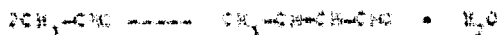
Para comprobar la posibilidad anterior, se procedió a la experimentación, el proceso se llevo a cabo en condiciones análogas con el mismo -

catalizador, pero en lugar de aldehído acético-etanol, se usó como reactivo el 1.) butilén glicol.

El análisis de los productos de esta catálisis, muestra que se forma propileno en razón de una molécula por 0.7) moléculas de butadieno.

Al emplearse etanol-aldehído acético la proporción propileno a butadieno es de 1 a 15 aproximadamente, por tanto el butilén glicol 1.) no es un intermediario importante de la reacción.

Las reacciones del proceso son:



El mecanismo de acción puede aceptarse, no sólo para las reacciones originadas por el catalizador gel de silicio-tántalo, sino también para las provocadas por otros catalizadores incluyendo los propuestos por Ostrowsky, Lenck y Lenelev.

Se disponía de un catalizador que convertía el aldehído acético en crotonico, pero se pensó en adicionar a los catalizadores promotores que fueran capaces de hidrogenar al etanol, pero evitando de que no catalizaran la deshidrogenación posterior del butadieno, el óxido de cadmio parecía ser el mejor.

Al al catalizador de gel de silicio se le mezcló con 1.5% de óxido de cadmio el etanol aparentemente se deshidrogena en aldehído acético; este pasa a crotonico, y finalmente en la misma cámara de reacción se obtiene butadieno de una pureza no inferior al 94%.

Con las mejoras al proceso etanol-aldehído acético, considerando - las disponibilidades de materias primas, eficacia en rendimiento, como por -

la pureza del producto (Bunseniense), el proceso catalítico despertó notable interés.

A. ensayarse el catalito en la industria militar, se buscaron otros tipos que lo sustituyeran, encontrándose como efectivos los de circonio, - cobalto, fierro, cromo y titanio en orden descendente de actividad.

En el cuadro siguiente se dan algunos datos del proceso catalítico: alcohol etílico-aldehído acético.

PREPARACION DEL CATALITICO A PARTIR DEL ETANOLOALCOHILICO ACETICO												
Especificación	1			2			3			5		
razón etanol/aldehído	1.0			1.0			1.0			1.0		
(C.C. Esp. S. y p. S. C. C.)	0.10			0.50			0.50			0.50		
Temperatura.....	110			120			120			120		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Etanol.....	74	17.30	19.91	17.7	21.5	17.1	21.7	17.5	21.6	17.2		
Aldehído	7.95	2.95	7.95	2.12	2.0	2.95	7.97	2.93	5.01	2.95		
Metalleno		4.01		4.01		3.54		4.45		3.84		
No identificado.....		1.79	2.24	4.30	2.24	4.30	3.35	3.89	3.39	3.89		
Agua	4.0	16.1	16.24	17.1	16.24	17.15	16.7	16.7	15.96	16.7		
Eficacia sobre etanol:												
(promedio).....	65			67			68			68		

2 al entrar 3 al salir

(1) Líquido administrado por hora y por c.c. de catalizador.

Un factor en el proceso era la cantidad óptima que de óxido de níquel que debía adicionarse al catalizador.

Aunque en realidad, sólo se precisa una concentración reducida sobre el gel de níquel para obtenerse catalizadores de buena actividad, la cual varía con la concentración y declina con el uso.

La proporción de gel de níquel de un 2.5% es aceptable, al ser utilizada en la práctica industrial.

Otros factores que era necesario controlar para lograr excelentes rendimientos y dar marcha industrial al proceso, eran: la relación molar de los componentes, así como la temperatura de la reacción.

Se obtuvieron excelentes rendimientos cuando la relación molar etanol-acetato es de 1:1, siendo para esta relación la temperatura de 125°C la mejor.

Si la proporción varía, la temperatura también varía.

El efecto de la concentración de los reactivos y la temperatura sobre la declinación de la actividad del catalizador con el uso, es factor de mucha importancia en la determinación del ciclo de operación.

Si la mezcla reaccionante se alimentara en la relación 1:1 de etanol-acetato, la temperatura de 125°C, la duración del catalizador en el proceso era aceptable en las operaciones de planta piloto.

El catalizador presenta su máxima durabilidad en operación cuando la relación molar es de 2.5 a 1 etanol-acetato y la temperatura sobrepasa los 150°C.

Otro factor importante en la economía del proceso, es el tiempo empleado en la regeneración del catalizador.

Como subproductos importantes obtenidos en el proceso tenemos:

etileno, éter etílico, acetato de etilo, alcohol butílico, propileno, ácido acético, éter metil-etílico, alcohol butílico, butileno, etil-acetal, alcohido - cetónico, metil-etil cetona, pentadieno, hexadieno y hexano.

Los hexadienos son principalmente 1,3-ciclo hexadieno, 2,4 hexadieno y 1-metil 1,3 pentadieno. En los hexanos, solo hay ramificados y de cadena lineal.

Los pentadienos comprenden piperileno e isopreno en la relación de 4 a 1.

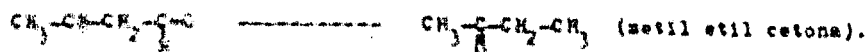
Los pentenos aislados e identificados con el 2 penteno, 2 metil- 2 buteno y 3 metil-1-buteno, indicando la presencia de 1-penteno y 3 metil 1 buteno.

La fracción buteno la forma un 95% de 1-buteno; 4% del "trans" 2 buteno y de 1 a 1% de isobuteno.

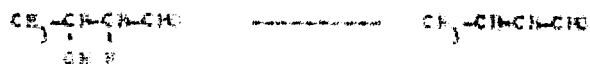
Los subproductos citados pueden ser agrupados en dos clases: en una, en donde son producidos o bien pueden ser producidos, según los mecanismos propuestos para la extensión del butadieno.

Los investigadores norteamericanos, Carson, Stahly, Jones y Bishop estudian los efectos de las siguientes variables:

- a).-Tamaño de las partículas del catalizador.
- b).-Dimensiones de la zona catalítica.
- c).-Velocidad de alimentación.
- d).-Relación molecular entre los reactivos.
- e).-Proceso de manipulación.
- f).-Temperatura.
- g).-Varación y contenido de tántalo del catalizador.



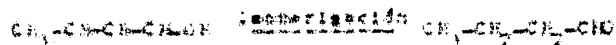
Por deshidratación del acetaldehidol obtendremos el aldehido crotonico.



La reducción del aldehido crotonico nos dará el correspondiente alcohol.



Por isomerización, el alcohol crotonico, puede engendrar aldehido butírico.



Por reducción y deshidratación del aldehido butírico por acción de del etanol se obtendrán butileno.

Por reducción del aldehido butírico se obtendrá el alcohol.



Por condensación del aldehido crotonico con el aldehido acético tendremos el AA radical.

La descomposición de los aldehidos anteriores dará los hexatrienos, hexadienos y hexanos.

La formación de los compuestos de tres y cinco átomos de carbono tales como el propileno, pentenos y pentadienos, encuentran una más difícil explicación.

La rotura del 1-3 butilic glicol, formado en pequeña cantidad por reducción del acetaldehidol, por el etanol, parece ser la fuente más probable de los propileno. En esta rotura debe formarse como productos adicionales o

especifica, formal que condensándose con otros aldehidos y cetonas presenta los mismos productos capaces de sufrir procesos de desoxigenación originando las propileno, penteno, pentadieno, etc.

La reducción del alcohol fórmico por etanol produce metanol, el cual puede reaccionar con el alcohol etílico para formar el metil-etil-eter.

Los productos obtenidos en planta piloto operando a $(4)^{\circ}\text{C}$., a una velocidad de alimentación de 0.37 (0.8 galones por hora, por cada pie cúbico de catalizador) y una relación molecular de etanol-alcohol acético de 2.75:1, fueron los que se indican en el cuadro siguiente:

PRODUCTO	% de etanol consumido
Metanol.....	0.14
CO	0.08
CO ₂	0.01
Acileno.....	3.91
Etano	0.09
Propileno	1.69
Propano	0.12
Bisacileno	63.9
Buteno	1.41
Butano	0.01
Eter metil-etílico	0.300
Pentano	0.44
Pentadieno	0.40
Eter etílico	0.00
Eter etil-vinílico	0.22

Alcornoque butírico y metil -etilcetona.....	0.30
Hexano-butadieno.....	3.97
Acetato de etilo.....	1.17
Acetal etílico.....	1.25
Alcornoque dietílico.....	0.10
Butanol-etilo alcohol.....	0.15
Tetracetilacetano.....	0.15
Hexanol.....	0.16
Hexanodiol.....	0.54
Acido acético.....	1.36
Productos no identificados.....	3.80
Pérdidas.....	5.1

Langroyer y Hialby demostraron que era posible obtener dos mejoras en el rendimiento final en butadieno.

Con sólo conseguir mejorar el rendimiento del 6% obtenido en la práctica, basado en el alcohol total administrado, en un 1%, cosa que aparentemente no es de gran importancia, supondría un enorme ahorro de tiempo y dinero, considerando las cantidades de butadieno necesarias para fines industriales.

El descubrir nuevos métodos que permitan controlar las variaciones de los componentes de la reacción en las diversas secciones de la zona de catálisis, y posibles mejoras del catalizador, permitirían obtener rendimientos mayores del proceso.

Por centenares se cuentan los catalizadores ensayados en el "Mellon

Institute*, de Pittsburg; incluso Linckley y Sheppard proponen métodos abreviados para su ensayo y ponderación.

Corsen y colaboradores estudiaron 612 combinaciones, reportando como las mejores las siguientes:

Tántalo (pentóxido) / anhídrido silíceo: óxido y hainio, ambos en proporción del 2%.

Las combinaciones de óxido de cobre, óxido de tántalo y sílice ($2\% \text{Ta}_2\text{O}_5, 11\% \text{CuO}, 96.9\% \text{SiO}_2$) así como óxido de columbio, óxido de circonio y sílice se les reporta como buenas.

Un factor importante que debe de considerarse y que influye en la determinación de las condiciones óptimas, es el cambio en la relación molar de los reactivos, a través de la zona catalítica de 50 centos de longitud.

Por ejemplo al entrar la mezcla, puede tener una relación de 2.75 moles de etanol por una de almidón; al salir, la proporción puede ser de 5 a 1. Es, por tanto, muy improbable que para las condiciones óptimas de la reacción la proporción 2.75/1 sea la más adecuada.

Por tanto la reacción será más fructífera si se logra que en todas las zonas de la masa catalítica tener la óptima relación de cuerpos - reaccionantes.

Kampmeyer y Stahly estudiaron varios métodos y se aceptan como más interesantes por su posible aplicación industrial los dos siguientes:

- a).- Adición de una alimentación auxiliar por puntos múltiples.
- b).- Adición de una alimentación auxiliar en un punto lateral, bien enriquecido en etanol.

Durante las operaciones normales, en las plantas, la concentración en alcohol decrece a través de la zona catalítica del reactor, mientras - la del alcohol se incrementa.

La adición de una corriente múltiple, es decir, por varios puntos a lo largo de la longitud de la zona catalítica de un fluido complementario con esta alcohol, ocasionó una mejora en el rendimiento cuando eran utilizadas entradas situadas a convenientes alturas, pero la conversión no se modifica.

La adición de fluidos complementarios por un solo punto, cuando estaba ensayado en alcohol, demostró que la conversión, y el rendimiento - es mayor cuando el compuesto carbonílico se encuentra en concentraciones altas en la parte superior de la zona catalítica, con concentraciones de etanol relativamente más altas en la zona inferior.

BASA DE LA ZONA DE CATALISIS

Las experiencias con las diversas longitudes de zona catalítica - demostraron que la capacidad del catalizador es independiente, dentro de límites muy amplios, de la velocidad lineal del gas, de las otras variables del proceso, siendo aconsejable para obtener mejores cifras estandarizar el tamaño de la zona catalítica a las dimensiones de 10.48 cms. por 2.54 cms de diámetro en los aparatos de Laboratorio.

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE ALIMENTACION

Operando en condiciones estándar se logró determinar que la eficiencia es la misma cuando se tiene una velocidad de alimentación óptima. Velocidades inferiores a la óptima ocasionan una baja en la eficiencia.

PROPORCION DE LOS REACTIVOS

antificadas que los mejores resultados se obtienen con la proporción de 2.75 moléculas de etanol por una de aldehído.

RELACION DE LA TEMPERATURA Y PROPORCION DE REACTANTES

La proporción 2/1 es la óptima a 175°C.

• • 2.75/1 es la óptima a 150°C

• • 1/1 • • • • 135°C

Por encima de 100°C tanto la eficiencia como la conversión decrecen.

VIDA DEL CATALIZADOR

El periodo de vida es de 100 a 120 horas, llegado este tiempo hay necesidad de regenerar el catalizador.

MANTENIDO EN TANTALO DEL CATALIZADOR

Se encontró que la mejor proporción es de un 2% de Ta_2O_5 para la práctica industrial.

En el cuadro siguiente se dan los diferentes métodos que pueden ser usadas para obtener butadieno del alcohol etílico.

MÉTODO DEL ALCOHOL

Un proceso ampliamente usado en Alemania y propuesto en los Estados Unidos es el método del alcohol para producir butadieno. Este proceso involucra la conversión de acetileno o de alcohol etílico a acetaldehído, la selección entre el acetileno y el alcohol etílico dependerá de la disponibilidad de la materia prima al punto de producción.

La hidrogenación del alcohol etílico a acetaldehído ocurre a $240^{\circ}\text{C}.$ - $150^{\circ}\text{C}.$ pero la velocidad de la reacción es lenta para tener una aplicación comercial.

Cobre y Plata o algunos de sus compuestos son los catalizadores más usados para acelerar la reacción.

Las dimensiones del equipo y las condiciones de operación varían considerablemente entre las diferentes firmas comerciales que emplean este proceso.

En los últimos quince años un número considerable de patentes han sido registradas y que cubren principalmente el uso de catalizadores y control de la temperatura. En general, el método consiste en pasar una mezcla de alcohol, vapor de agua, y aire sobre el catalizador. La temperatura recomendada para la zona de reacción del convertidor varía ampliamente y los rangos son de 240° a $650^{\circ}\text{C}.$

Saliente del convertidor, la mezcla es enfriada hasta $15^{\circ}\text{C}.$ Esto permite separar los gases inertes y el oxígeno que no se emplea, de la fracción condensada, la cual consiste casi por completo de acetaldehído y alcohol etílico. Los gases son recirculados y la porción líquida se mezcla con una solución de sosa caústica o carbonato sódico para lograr la ---

la condensación del acetaldehído a aldol. Puede ser usada una mezcla de 2:1 de acetaldehído y una solución al 1.75% de sosa caustica.

Existen otros métodos para lograr la condensación del acetaldehído, por ejemplo:

Usando carbonato sódico anhidro ó emplear un medio condensante o ser acetato de sodio.

La condensación ocurre cuantitativamente.

Normalmente no es necesario emplear un factor acelerante. La temperatura se mantiene entre 5° y 20° C.

De la cámara donde ocurre la condensación la mezcla se alienta a una columna fraccionadora para eliminar el acetaldehído que no se condensa.

Esta mezcla de aldol con agua y algo de alcohol etílico que proviene de la evaporación alcohol-acetaldehído se acidifica hasta tener un rango de pH de 1.5-2.0, pero usualmente alrededor de 1.8, con ácido acético. Se requiere en cantidades pequeñas de ácido para neutralizar el pequeño porcentaje de álcali empleada para la condensación aldólica.

La solución acidificada de aldol crudo y alcohol se bombea a la parte superior de una cámara catalítica vertical a alta presión la cual esta equipada con un catalizador que consiste en cobre finamente dividido depositado sobre tierras de Fuller.

El catalizador debe estar enteramente libre de álcali. La temperatura se regula de tal manera que la parte media superior de la cámara exceda los 80° C, y si baja no pase de los 60° C, mientras que la parte media inferior se calentará a 120° C.

Como la solución entra a la cámara por la parte superior y pasa

zacia abajo sobre el catalizador, se introduce hidrógeno a 90 atmósferas -- por la parte superior y el producto se obtiene continuamente de la parte inferior de la cámara catalítica. La velocidad de la catálisis se regula -- controlando la desecura del producto desde la base, pero se extiende también el hidrógeno alimentado. Por lo tanto el ácido se completamente hidrogenado el producto es esencialmente una solución acuosa de 1,3 butilen-glicol y -- alcohol etílico con sales de sodio del ácido acético.

En el paso siguiente se separa el alcohol y algo de agua de la -- mezcla. La solución restante de butilen-glicol se precalienta lo suficiente y se pasa al deshidratador, el cual consiste en una columna de destilación. El agente deshidratante puede ser aplicado directamente a la columna con el butilenglicol. Se pueden usar ácido benzenosulfónico junto con ácido sulfúrico o cualquier otro agente deshidratante. Es muy importante que la mezcla de butilenglicol y catalizador sean lentamente precalentados antes de ser introducidos en el deshidratador para prevenir la formación de espumas y reactivación del glicol y el catalizador.

La deshidratación puede efectuarse como una operación continua -- hasta que la acumulación de resina de productos secundarios sea voluminosa. Entonces el flujo de butilenglicol se interrumpe y la temperatura se eleva gradualmente conforme se produce el butadieno. El residuo se saca entonces del deshidratador. El butadieno y líquidos vaporizados se condensan desde la punta de la torre a un condensador operando con agua alrededor de 15°C por medio del cual los productos intermedios y el agua se separan.

PROCESO MOULRY

Este proceso se basa en la deshidrogenación catalítica del butano. Esta método se aplica utilizando como fijas de catalizador. Puede ser aplicado para producir noro y di olefinas.

El proceso se puede alimentar con parafinas de 3 a 5 átomos de carbono, con noro-olefinas y con nortias.

La operación típica consiste, en que la alimentación o carga es precalentada hasta llegar a la temperatura de reacción, pasando después a las zonas de catalizador que están contenidas en 4 reactores. La corriente que sale de los reactores a elevada temperatura se enfría en un reactor contiguo directo con acetio, se pasa a un sistema de compresión, y a un sistema de absorción, condensación, estabilización.

El producto ya estabilizado se introduce a un sistema de extracto para obtener un butano al máximo de pureza. Las zona olefinas que no se convirtieron como producto son recicladas al acumulador de carga.

El catalizador empleado consiste en trozos cilíndricos de alúmina activa, impregnados con óxido crómico.

El catalizador se regenera en los reactores por aire precalentado.

También se puede agregar material inerte al catalizador de tal manera que se obtenga la capacidad calorífica deseada.

La vida normal del catalizador es de 18 a 24 meses, aunque se ha llegado hasta cuatro años.

En este proceso, las condiciones se escogen de tal manera que sea adiabático, o sea que el calor requerido por la reacción sea igual al calor desarrollado durante la regeneración del catalizador.

La temperatura es de 1000° a 1200° y

La presión es de 5° Kg absolutas o mayores.

Espacio-velocidad 1 a 1 vol. de carga/vol. de catalizador/hora.

SELECCIÓN DE CARGA Y PROCESO PARA LA FABRICACIÓN DE BUTADIENO

La selección de la carga y de la secuencia de procesos para la fabricación de una materia petroquímica, tal como el butadieno, requiere una consideración cuidadosa de muchos factores diversos. Estos factores deben ser establecidos rigurosamente y analizados para cualquier situación particular, de tal manera que la materia petroquímica pueda ser producida económicamente en una planta fácilmente operativa. En algunos casos, también se debe considerar la cantidad limitada de cargas posibles. El butadieno puede ser fabricado por varias combinaciones de procesos diferentes, cada uno de los cuales tiene ciertas ventajas. Las distintas cargas disponibles y los diversos productos que se pueden fabricar, las condiciones locales y las alternativas posibles en los procesos a la mano, todo tienen una influencia considerable en el diseño de la planta final.

La fabricación de butadieno comprende la integración de varios pasos en la preparación de carga y en el proceso de los productos. Los butileno o butanos de una refinería que en ser deshidrogenados para producir butadieno.

El butadieno también puede producirse por desintegración de naftas en presencia de vapor. Otros métodos complejos incluyen la producción de butadieno a partir de acetileno o de etileno. Algunas alternativas de carga o de proceso incluyen la selección de solventes tales como furfurool, acetona, acetonitrilo y acetato cuproamoniaco. Cuáles de estos casos o alternativas debe utilizar una planta de proceso? Justamente tales problemas y preguntas tuvieron sus resoluciones cuando al principio se propuso fabricar butadieno

en la refinería de Madero de Petroleos Mexicanos. Meses de estudio intenso visitas a varias plantas productoras de butadieno, e investigación de distintos procesos, culminaron en el diseño de las unidades de fabricación de butadieno actualmente en progreso. Los estudios fueron extensos, ya que se tenía la intención de revisar todas las combinaciones de procesos y prácticas conocidas. Como no se conocía ninguna secuencia óptima de procesos, se realizó gran objetividad en el examen de los diversos solventes, procesos y cargas.

Las plantas para fabricar butadieno de Petroleos Mexicanos en su refinería de St. Madero están siendo diseñadas para producir 10,000 toneladas anuales de butadieno con pureza de 99.5%. La carga será un completo de butano-butileno tomado de la unidad de desintegración catalítica existente.

Esta planta usará ácido frío para la extracción de isobutileno y una destilación extractiva con acetoneitrilo para la preparación de carga y para purificación del producto. La sección de deshidrogenación de butileno usará el catalizador Low tipo B.

Básicamente el diseño de esta planta consiste de 5 pasos principales.

El primer paso separa el isobutileno de la mezcla fresca de butanos-butilenos por extracción con ácido sulfúrico frío. El paso 2 separa aquellos butilenos que deben alimentar la sección de deshidrogenación de los butanos saturados. Este paso utiliza el proceso de destilación extractiva por medio de acetoneitrilo. En el paso de deshidrogenación los butilenos normales se deshidrogenan a butadieno a baja presión y alta temperatura

sobre catalizador Dow tipo B en presencia de gran cantidad de vapor.

Los gases y ligeros producidos en la sección de deshidrogenación se eliminan en el 1º paso antes de la purificación final del butadieno. El mismo paso separa los butileno no convertidos del butadieno producido utilizando el proceso de destilación extractiva Shell de acetonitrilo.

Los butileno no convertidos se reciclan a la sección de deshidrogenación.

SELECCIÓN DE LA CARGA FRESCA

Las cargas comúnmente usadas para producir butadieno comprenden líneas que contienen butileno o butano normal. La deshidrogenación de butano normal a butadieno en uno o dos pasos se está practicando en varias refinerías. Sin embargo, con más frecuencia los butileno normales se deshidrogenan en un reactor aleatorio de cama fija, usando un catalizador a base de hierro o Dow tipo B.

Ya que en México la demanda de butano como combustible doméstico continúa en aumento y ya que también se usa el butano en las mezclas de gasolina, su uso como carga fresca fue rechazado. La producción de butileno y butadieno por medio de desintegración catalítica de nafta se eliminó, pues se juzgó que los problemas de operación y los rendimientos no eran los más favorables para el medio. Los caminos desde el acetileno o el etileno hacia butadieno se rechazaron debido a su complejidad y altos costos. Las líneas provenientes de la desintegración catalítica de butanos-butileno contienen cantidades substanciales de butileno. De acuerdo con los productos deseados, estos butileno pueden utilizarse para fabricar alquilado o gasolina de polimerización, así como butadieno o varios productos petroquímicos.

Las secuencias de proceso para preparación de carga comúnmente usadas se pueden ver en la Fig. 2 como diagramas esquemáticos. Estos esquemas se pueden describir de la manera siguiente:

1. Extracción de isobutileno por medio de ácido frío, seguida por destilación extractiva para separar los butanos saturados de los no saturados y además una recirculación de butileno normal no reaccionados.
2. Desisobutanización de la corriente B-B, seguida por extracción con ácido frío, destilación extractiva y recirculación de butileno normal no reaccionados.
3. Carga directa para recirculación para precedida de desisobutanización, sin usar destilación extractiva.

Se pueden usar también otras combinaciones, incluyendo destilación extractiva en los pasos en donde se destilan butano y buteno -1 y (2) butano normal y butenos para ser separados. Estos tipos de combinaciones disminuyen la cantidad potencial de butileno normal disponible para fabricar butadieno. Por esta razón, estas alternativas no se consideraron con mucho detalle.

Tomando en cuenta la capacidad de la unidad de crudo y de la destiladora catalítica se puede esperar una producción aproximada de 4,700 toneladas diarias de B-B incluyendo pequeñas cantidades de propeno y pentano. La composición y cantidades de esta corriente se muestra en la Tabla 2. Los estudios sobre requisitos de la carga fresca a la unidad de butadieno se basaron en las siguientes premisas para establecer la conveniencia de usar una recirculación de butileno no reaccionado y las ventajas relativas de los catalizadores a base de hierro contra el tipo B de Dow.

- 1.-La conversión de butileno normal para el catalizador de base de hierro se tomó a 75% y 10% de selectividad.
- 2.-La conversión de butileno normal para el catalizador Dow tipo B se tomó a 40% con 60% de selectividad.
- 3.-No se consideró la pequeña conversión de butano normal a butadieno.
- 4.-Los procesos de preparación de carga y de destilación extractiva de producto se basaron en los datos proporcionados por la Shell Development Co.
- 5.-El producto final deberá ser butadieno de 99.5% de pureza.
- 6.-La producción de butadieno deberá ser de 30,000 toneladas métricas anuales con un factor de operación de 70%.

Un resumen de los requerimientos de carga fresca de acuerdo con las distintas alternativas que se estudiaron se muestra en la tabla J. Los esquemas a que se refiere son aquellos de la Fig. 2.

Es evidente de la tabla J que el volumen de carga fresca requerida para operación usando catalizador de hierro es tal, que excede la totalidad de la carga disponible. El estudio basó en el uso de catalizador de hierro que desechado.

El esquema J usa un desobutanizador como el primer paso en la preparación de carga. El esquema I, no lo incluye. Puede verse en la tabla J que se necesitan 100 cta. diarios más de carga para el esquema usando el desobutanizador que para el esquema I. Se investigó y se encontró que la inversión de capital era mayor para el segundo. En consecuencia, queda eliminado.

En lo particular interés, la comparación de los volúmenes requeridos de carga en el caso de usar recirculación versus el caso contrario.

En la tabla 1, los esquemas 1 y 2 muestran requerimientos de carga de 1,400 lbs./día contra 2,800 lbs./día, respectivamente (basados en catalizador low). Es evidente que se necesitan usar la recirculación de los butilenos no reaccionados de la sección de purificación de butadieno, cuando la carga fresca disponible es solamente de 4,700 lbs./día.

Se llegó a la conclusión que la recirculación de butilenos no reaccionados debe usarse y que los refinamientos adicionales, tales como la disminución de la carga fresca, etc., solamente aumentarían los volúmenes necesarios de H₂. Algunas plantas han eliminado la extracción de isobutilenos. Aquí también se verificará lo mismo, ya que como los isobutilenos tienen que ser eliminados en la sección de purificación del producto, grandes cantidades de butilenos normales se perderían simultáneamente en esta operación.

SELECCIÓN DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN PARA SOLVENTE:

La siguiente decisión de importancia necesaria fue determinar el método de extracción por solventes más adecuados para las condiciones de la refinería de CA. Madero. Generalmente se han usado los siguientes para separar hidrocarburos saturados y no saturados: furfurool, acetona y acetonitrilo entre otros. Y para el caso final de purificación también se han usado furfurool, acetonitrilo y acetato supramolecular.

La separación de compuestos, con puntos de ebullición cercanos, por medio de destilación convencional, aun cuando se usen altas relaciones de reflujo y muchos platos, es un método poco atractivo, a veces inadecuado y en muchos casos imposible por la formación de mezclas azeotrópicas. La destilación extractiva usando solventes que modifican y alteran las volatilidades

relativas normales, es efectiva para separar butanos saturados y no saturados.

Algunos solventes exhiben tendencias variantes hacia la modificación de las volatilidades relativas. Además la composición de la solución acuosa y la relación entre solvente e hidrocarburo también influye en las volatilidades relativas. A pesar de que la volatilidad relativa de los hidrocarburos se aumenta en proporción directa a la relación solvente a hidrocarburo, también la capacidad de la columna se disminuye en la misma proporción. Kappel y Stillman discuten estas relaciones con mucho detalle. De igual forma se reportó que el uso de acetonitrilo en lugar de acetona para separar butano normal y buteno-1 aumenta la volatilidad relativa entre estos compuestos a 1.50 en lugar de 1.20-1.25 cuando se usa acetona en la misma planta. En general las volatilidades relativas para los gases de hidrocarburos de 4 carbonos son más favorables en soluciones acuosas de acetonitrilo que en las soluciones acuosas de furfural. Los valores alpha o volatilidades relativas de butenos e butadieno son también mayores para el acetonitrilo que para la acetona o para el furfural.

Para las concentraciones normales de diseño del agua en los tres solventes, la capacidad de operación con el acetonitrilo, es mayor con la acetona o con el furfural en una columna dada. La operación con acetonitrilo, exhibe eficiencias de plato iguales o mayores que con acetona y ambos tienen eficiencias más altas que con furfural. La solución de acetato cuproamoniacal generalmente no se usa en la separación de butano por la solubilidad relativamente baja de olefinas en esta solución.

El acetato cuproamoniacal (ACA) ha sido usado con frecuencia en la purificación de butadieno como producto de la deshidrogenación. Exhibe una

una alta selectividad para el butadieno. Sin embargo, la capacidad del acetato cuproamoniacal para el butadieno es menor que la del furfural o el acetoni-
trilo.

Además la relación solubilidad-temperatura es inversa que la de acetoni-
trilo o furfural. Por lo tanto se requieren bajas temperaturas y refri-
geración. El equipo necesario para preparar y purificar el acetato cuproamonia-
cal es de mayor costo que para cualquiera de los otros procesos.

Una comparación de las distintas alternativas de proceso para la -
planta de butadieno de El Madero se hizo para ambas. La preparación de carga
y para la purificación de butadieno. Las premisas básicas de capacidad, carga
cantidad de producto, etc., fueron las mismas que las utilizadas en el estudio
inicial para los requerimientos generales de proceso. Los requerimientos de
equipo y de servicios auxiliares se obtuvieron de los licenciadores de los -
distintos procesos. La "Shell Development Co.", proporciona informes para los
procesos de acetona y furfural. La "Phillips Petroleum Co." que la licencia a
para el proceso con furfural para ambos la preparación de carga y para la
purificación de butadieno, suple los datos para la evaluación. La Esso Rese-
arch & Engineering Co. proporciona informes semejantes para el proceso de a-
cetato cuproamoniacal para la purificación de butadieno. Las alternativas de
de combinaciones de procesos se muestran en la Tabla 4. Estas alternativas se
escogieron para un examen detallado después de una selección preliminar que
incluía muchas más posibilidades.

La combinación 1 se eliminó esencialmente porque la acetona para
el paso correspondiente a la preparación de carga (como se explicó anterior-
mente) no es tan efectiva como el acetoni-
trilo. Al comparar los requerimien-
tos de equipo para los procesos de acetona y acetoni-
trilo, se vio que la

que la combinación 2 era más favorable que la combinación 1.

Las mejores relaciones de volatilidad relativa y una mayor capacidad favorecen al acetónitrilo para el paso de preparación de carga.

Se obtienen costos menores por usar equipo más pequeño, para la misma capacidad, utilizando acetónitrilo.

Las combinaciones 2 y 4 se examinaron para establecer las ventajas relativas y las diferencias de costo entre el Acetato cúprico amoniacal y el acetónitrilo para la preparación de carga y los requerimientos de equipo eran idénticos. Se determinó que la inversión de capital para la fabricación de butadieno con Acetato Cúprico Amónico (ACA) era mucho mayor que usando acetónitrilo. Sin embargo, el consumo de servicios auxiliares y materias químicas era más bajo para el proceso ACA. Se hizo un estudio de tiempo de recuperación para justificar la mayor inversión del sistema ACA (a pesar del ahorro en servicios y materiales) se vio que éste era demasiado largo para poder considerar el ACA sobre esta base. Los problemas de operación que pudieran favorecer una combinación u otra se estudiaron y se juzgó que la purificación por medio de acetónitrilo era la más favorable para Cd. Madero. De acuerdo con esto, se concluyó que desde el punto de vista de inversión y de operación el acetónitrilo era mejor que el ACA para la purificación del butadieno.

La última comparación se hizo entre las combinaciones 3 y 4. La técnica de operación para el furfurool y el acetónitrilo son muy semejantes y no había ventajas especiales para ninguno que pudieran determinarse. Sin embargo, al estudiar las inversiones de capital, se vio que el acetónitrilo era mucho menos que el furfurool. Las razones para esta diferencia de costo se

aplican fácilmente por el hecho que el proceso de separación con acetonitrilo a volatilidades relativas tan buenas o mejores que el furfuro. El tamaño de las torres y otros equipos es menor cuando se usa acetonitrilo que cuando se usa furfuro para las mismas capacidades de proceso. Además, se puede usar en mayor grado equipo de acero al carbón al utilizar acetonitrilo, mientras que, al usar furfuro mucho del equipo tendría que ser de acero de aleación. Los requerimientos de servicios auxiliares eran aproximadamente iguales para ambos procesos, pero se notó una ligera ventaja para el proceso de acetonitrilo.

De colchud, por lo tanto, que el proceso utilizando acetonitrilo era más ventajoso para la refinería de Cd. Kadero tanto para preparación de carga, como para la purificación final del butadieno.

CONCLUSIONES

En resumen, las conclusiones, basadas en los estudios extensos hechos sobre la producción de butadieno para la refinería de Cd. Kadero fueron las siguientes:

- 1.-Que la única carga disponible es la línea de butanos-butilenos proveniente de la desinterradora catalítica.
- 2.-Que el catalizador Dow tipo B, da mejor selectividad y conversión que el catalizador ferroso.
- 3.-Que el diseño debe incluir una recirculación total de butilenos no reaccionados a la unidad de deshidrogenación. Tal sistema es el que mejor conserva la carga fresca disponible.
- 4.-Que el proceso "Shell" de acetonitrilo es más adecuado, tanto para la sección de preparación de carga, anterior al paso de deshidrogenación, como para la purificación del producto, es decir, el butadieno. Esta conclusión

fué el resultado de una comparación económica de los distintos procesos en competencia.

5.-Que la producción de butadieno, por otros procesos que el de la deshidrogenación, no sería económica.

Tabla 1-Composición de la Línea B-B de la
Desintegradora Catalítica.

	<u>Vol %</u>
Propano	1.0
Isobutano	34.1
Isobutileno	15.0
Butileno Normal	36.6
Butano Normal	8.8
Pentano	1.5
	<u>100.0</u>

Table 2 - Analysis of the line of Butane-Butylene

	<u>Barrels/1000 Bbl</u>	<u>Moles/Hr.</u>
Propane	42	7.0
Isobutane	1677	241.2
Isobutylene	919	127.2
Butylene Normal	1534	259.0
Butane Normal	420	63.4
Pentane	81	10.7
	<u>4703</u>	<u>707.5</u>

Tabla 1 - Resultados de Experimentos de la Carga Presca

(Carga Presca Disponible - 4700 B/DI)

<u>Experiencia</u>	<u>1</u>		<u>2</u>		<u>3</u>	
<u>tipo de Catalizador</u>	<u>DO# Base de Hierro</u>	<u>DO# Base de Hierro</u>	<u>DO# Base de Hierro</u>	<u>DO# Base de Hierro</u>	<u>DO# Base de H.</u>	<u>DO# Base de H.</u>
<u>Neutroclación</u>	<u>Si</u>	<u>Si</u>	<u>Si</u>	<u>Si</u>	<u>No</u>	<u>No</u>
<u>Carga Presca B/DI</u>	<u>1800</u>	<u>4560</u>	<u>3960</u>	<u>4750</u>	<u>8500</u>	<u>16600</u>

Tabla 4 - Combinación de Procesos

<u>Combinación del</u>	<u>Preparación de Jarra</u>	<u>PURIFICACION</u> <u>de Butadieno</u>
1	Acetona	ACA
2	Acetonitrilo	ACA
3	Furfural	Furfural
4	Acetonitrilo	Acetonitrilo

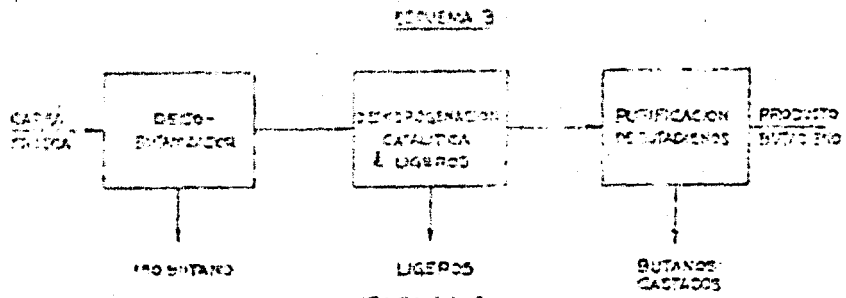
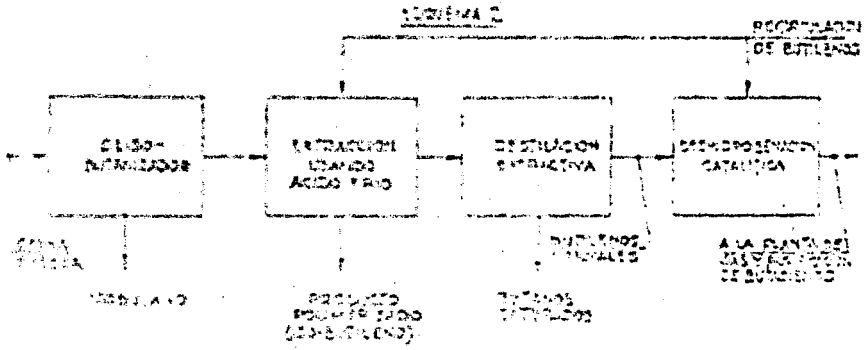
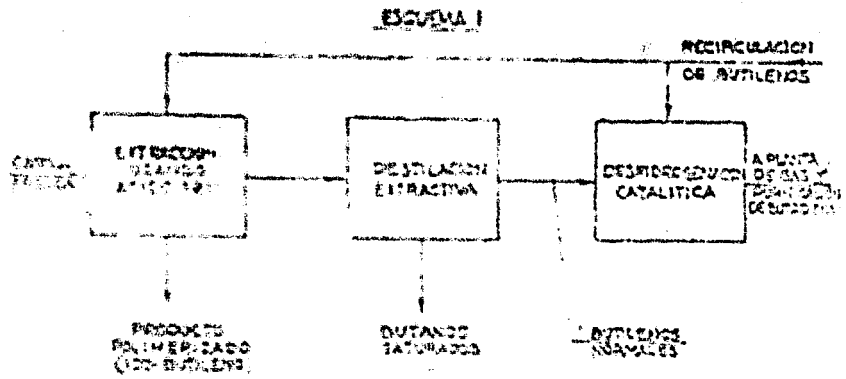


FIGURA 2
 SECUENCIAS TÍPICAS
 DEL PROCESO DE BUTADIENO

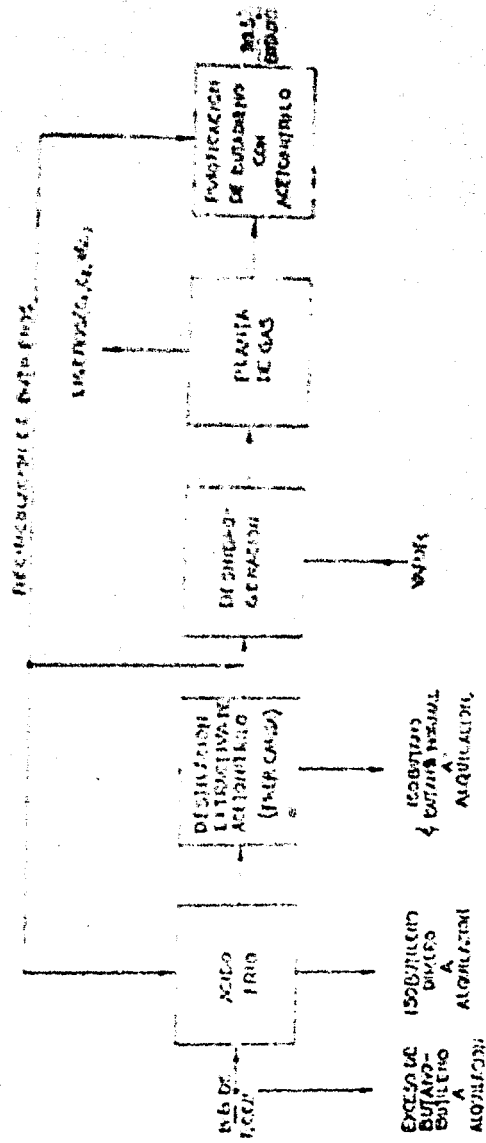


FIGURA 1

UNIDADES DE FABRICACION DE BUADELO
 DISTRIBUIDA ESQUEMATICO DE FLUJO
 REFINERIA DE CIUDAD MADERO.

CAPITULO III

PROPIEDADES DEL BUTADIENO

Se conoce químicamente le conoce como butadieno, bivinilo, divinilo, etireno, vinil etileno, biestileno.

Fórmula: $CH_2=CH-CH=CH_2$; Fórmula condensada: C_4H_6 .

% de C en la fórmula = 88.82

% de H en la fórmula = 11.18

<u>Peso atómico</u>	estado líquido 54.092	estado gaseoso 54.092
<u>Estado físico normal a</u>		
<u>760 mm Hg a 25,16°C</u>	-	Gas
<u>Color</u>	Incoloro	Incoloro
<u>Olor</u>	-	Suavemente aromá- tico.
<u>Punto de Ebullición</u>	-4.413°C	-
(760 mm Hg)	(24.06°F)	
<u>Punto de ebullición a presiones mayores de 1 atm:</u>		
Presión	t eb.	
2 atm	15.3°C	
5 "	47.0 "	
10 "	76.0 "	
20 "	114.0 "	
30 "	139.8 "	
40 "	160.0 "	
<u>Punto de fusión (760 mm Hg):</u>		- 106.915°C

DENSIDAD: $\frac{\text{lb.}}{\text{gal.}}$ a 60°F 5.229

GRAVEDAD ESPECIFICA (aire=1) 60°F 1.877 (ado. gaseoso)

GRAVEDAD ESPECIFICA (líquido) referente al agua a 60°F : (ver fig.No.1)

0°F	0.6668
20°F	0.6542
40°F	0.6408
60°F	0.6273
80°F	0.6133
100°F	0.5994
120°F	0.5843
140°F	0.5688
API	94.1

CALOR ESPECIFICO: (ver fig. 2). -Líquido y gas.

temp.	calor específico $\text{Btu/lb } ^{\circ}\text{F}$	
	líq.	gas
24°F	0.518	0.308
60 "	0.551	0.332
70 "	0.560	-
100 "	0.588	0.356

PROPIEDADES CRITICAS: Temp.Crítica = 152°C (305.6°F)
 Presión Crítica = 42.7 atm (628 lbs/in^2)
 Vc.molar = $13.0\% \text{ ft}^3/\text{mol}$.

Volúmen específico del gas a 0°C: 136 ml/g.

Corrosión: No es corrosivo ni como líquido ni como gas.

Solubilidad: Insoluble gaseoso en agua:

t °F	% en peso
74.0	0.0501
100.4	0.0375
122.0	0.0274
141.0	0.0218
150.0	0.0180

Agua en butadieno líquido:

t °F	g H ₂ O/100 g solcn.
-40.0	0.004
-20.0	0.010
0.0	0.024
20.0	0.060
40.0	0.117
60.0	0.203

Solubilidad en solventes orgánicos. - % en vol. de butad. disuelto.

- 1.-Acetona a 20°C 65
- 2.-Benceno a 20°C 66.3
- 3.-Dicloro etano a 20°C 91.4
- 4.-Amil Acetato a 20°C 115.3
- 5.-Solcn. al 10% de AgNO₃ a 20°C 2.1
- 6.-Solcn. de acetato de mercurio al 10% a 20°C 1.5
- 7.-Furfural completamente miscible (32°F - 160°F)
- 8.-Acetato cuproso de amonio: 0.7 moleu/litro (a 32°F y 0.05 atm de presión parcial de hidroc.)

Calor de vaporización ver Fig. 2 líquido.
(en el punto normal de ebullición). - 49.5 cal/g ; 1700 Btu/lb.

Calor de fusión (sólido). - 15.23 cal/g. = 61.5 Btu/lb.

Calor de combustión (a 25°C y 1 atm) = 391055 cal/g (19.899 Btu/lb)

Calor de formación (a 25°C) = 26.865 cal/mol

Índice de refracción en el vapor en norma de aire.

- Índice inferior 1.0
- Índice superior 11.94

Temperatura de ebullición del gas: 100°C (342°F).

Temperatura de ebullición del líquido: Compensar de 0°F.

Coefficiente de expansión: líquido

- 15°C	a	20°C	0.00164/°C
- 50°	a	60°	0.001022, °F

Presión de Vapor (mm Hg) Ver Fig No. 5

t °C	P mm Hg
- 102.8	1
- 87.6	5
- 79.7	10
- 71.0	20
- 61.0	40
- 55.1	60
- 46.8	100
- 33.9	200
- 19.3	400
- 4.4	760

Índice de Refracción Luz de sodio a 25°C = 1.4293

ESTABILIZACIÓN: El butadieno se estabiliza con o. dibidroxibenceno y con mercaptanos alifáticos.

Se polimeriza y copolimeriza bajo la influencia de sodio para formar hule sintético.

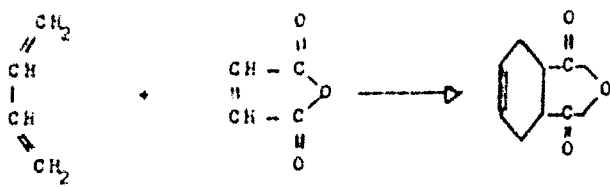
PROPIEDADES QUÍMICAS:

Introducción: El butadieno se caracteriza por una gran reactividad química, de tal manera que puede producir una gran cantidad de compuestos, algunos de los cuales son bastante peligrosos, como son los dímeros, peróxidos y polímeros que tienden a formarse durante el manejo y almacenamiento del butadieno.

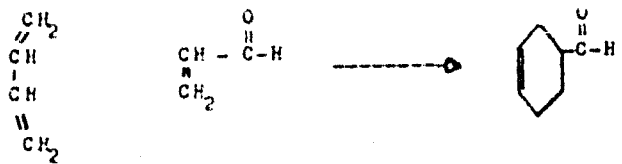
CICLOS-ALDEH. - El butadieno reacciona con una variedad muy grande para dar derivados cíclicos. La reacción se verifica de la manera siguiente:



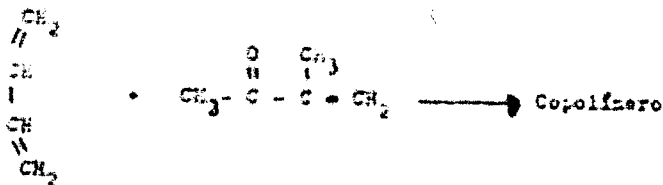
Con anhídrido maleico produce el anhídrido tetrahidroftálico:



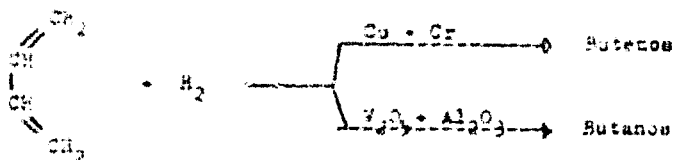
Con acroleína produce el 1,2,3,6, tetrahidro benzaldehido:



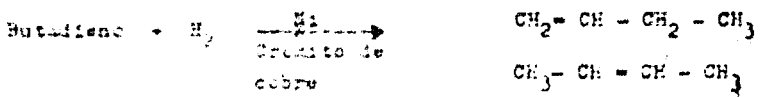
Con metil-isopropenil metano, copolimeriza para formar productos como adhesivos sensibles a la presión.



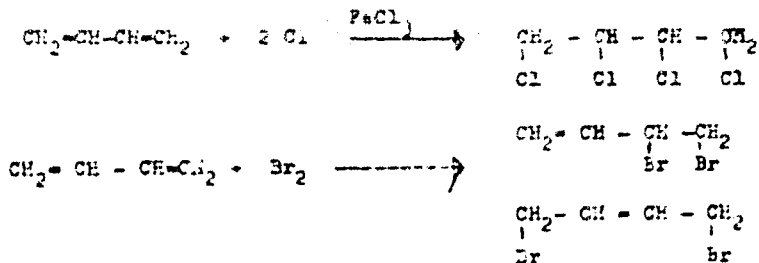
Reacciones de Hidrogenación: La hidrogenación del butadieno ha sido llevada a cabo con éxito con gran variedad de catalizadores para dar cantidades variables de butenos y butano.

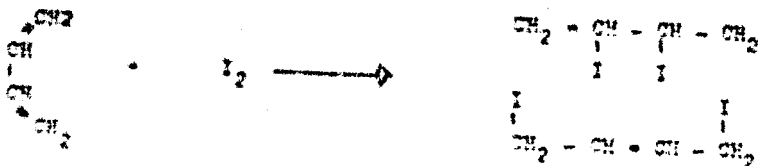


Hidrogenación de butadieno con Ni o Cromita de cobre 100% de butenos.



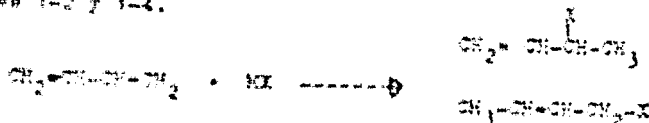
Reacciones de Halogenación: Reacciona con $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ con diferentes tipos de catalizadores dando productos de adición.



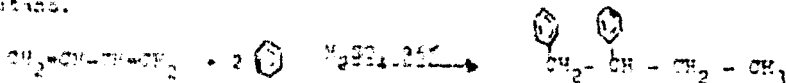


Se han reportado muy pocos trabajos relativos a reacciones de sustitución y sin embargo es posible obtener derivados de mono, di y tri y de tetra alcohobutadieno.

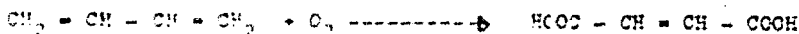
El HCl y HBr se adicionan fácilmente al butadieno en las posiciones 1-2 y 3-4.



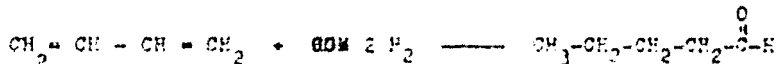
Reacciones de Alquilación.—Los compuestos aromáticos pueden ser fácilmente alquilados con butadieno. Cuando se trata de benceno en una mezcla de benceno y H_2SO_4 al 26% con PF_5 como catalizador produce el 1-2 difenilbutano.



Reacciones de Oxidación: Cuando reacciona con oxígeno y vapor de agua sobre varios catalizadores produce ácido maleico.



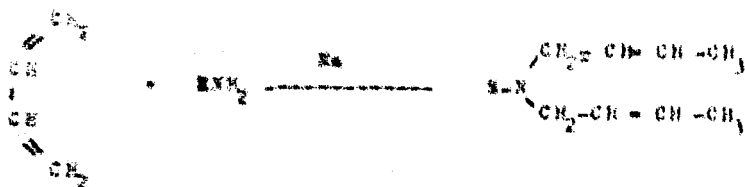
Reacciones OHC: Se lleva a cabo la reacción de, de tal manera que se realiza en una doble ligadura mientras que en la otra hay hidrogenación produciendo α -varelanilol:



Reacciones con NH_3 : Los productos obtenidos al reaccionar NH_3 con butadieno, varían considerablemente con las condiciones de reacción y catalizador. Con catalizador hecho con cadmio y nitrato de Aluminio y sílica gel, el butadieno y óxido nítrico produce pirrol:



Reacción con agua: La reacción se verifica en presencia de ácido.

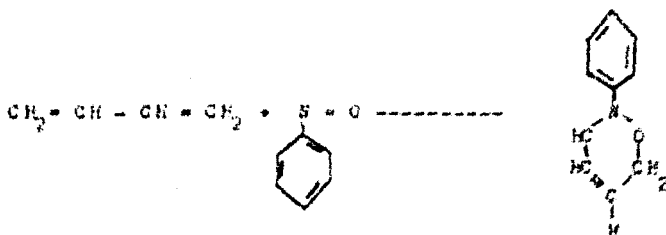


El butadieno s \acute{e} forma de resinas de polibutenilaminas.

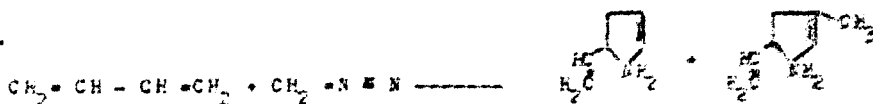
Reacción con nitrilo: El butadieno reacciona en fase vapor con HCN dando el 2-penteno nitrilo.

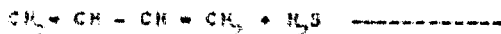
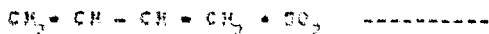
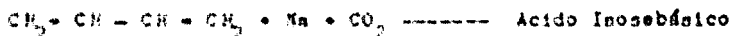


Reacción con grupos nitrosos: Los compuestos nitrosos reaccionan con el butadieno para producir dihidro-oxalinas N sustituidas.



Reacción con diazo compuestos: El butadieno reacciona fácilmente con compuestos alifáticos diazo, dando en todos los casos el 1-2 como producto de adición.



Reacciones con compuestos que contienen azufre.Reacciona con el H_2S para formar tiofeno:Reacciona con SO_2 en presencia de buteno para dar 99% de Sulfoleno:Reacciones con metales y compuestos organometálicos:

Reacciones con radicales libres: reacciona con radicales alcoxil libres formados por la descomposición de hidroperóxidos por sales ferrosas.



Los radicales producidos de esta manera o dimerizan o combinan con otra molécula de $ROOH$ formando un alcohol alcoxy-insaturado:

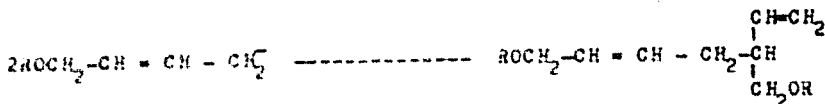


Figure No. 1
 SPECIFIC GRAVITY OF LIQUID BUTADIENE (REL. TO H₂O AT 60° F)

° F
 1
 20
 40
 60
 80
 100
 120
 140

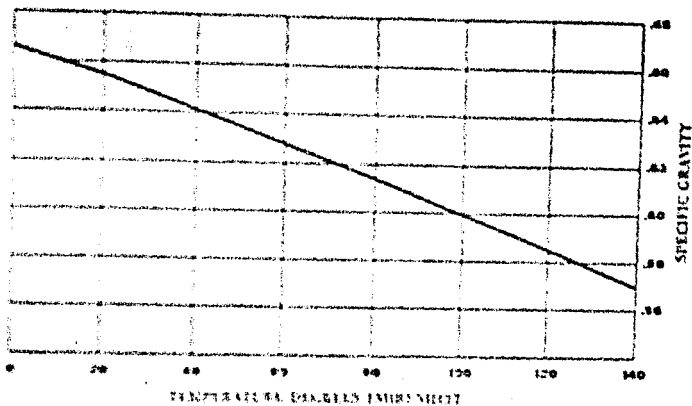


Figure No. 2
 SPECIFIC AND LATENT HEAT PROPERTIES OF BUTADIENE

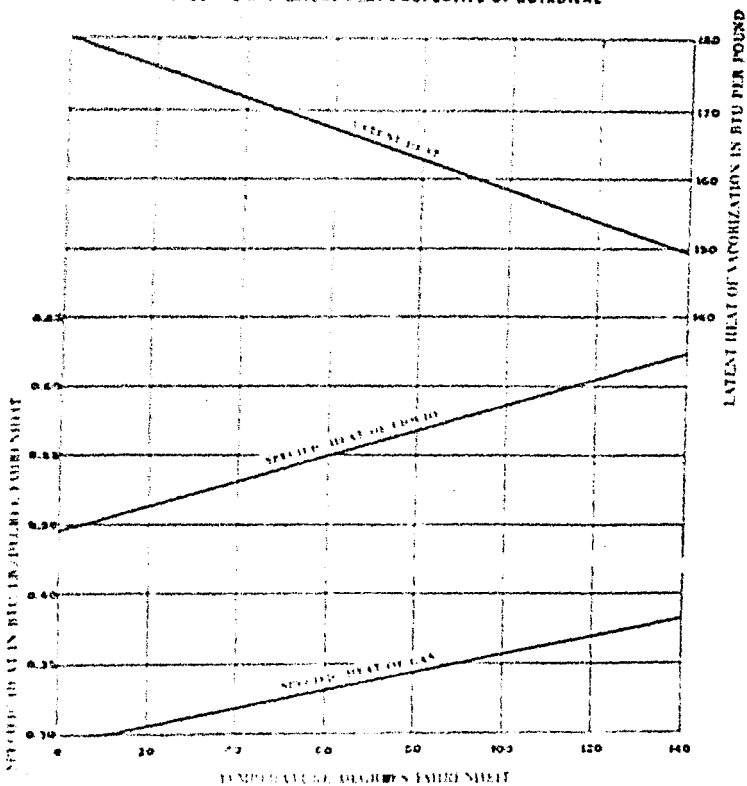
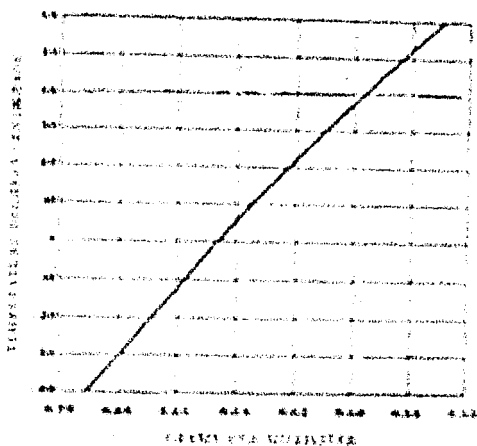


Figure No. 3

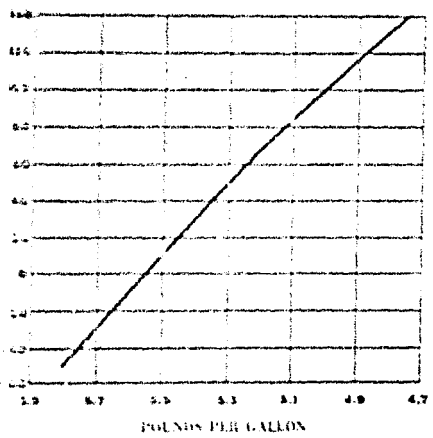
LIQUID DENSITY-TEMPERATURE RELATIONSHIP OF BUTADIENE Dimerized 97%



°C	Grams/cc.	°F	Grams/cc.
-27	6.8081	11	6.8271
-28.66	6.8012	20	6.8211
-30	6.8063	25	6.8129
-32.37	6.8118	30	6.8063
-35	6.8081	31	6.8020
-37	6.8023	43	6.7944
-40	6.7965	5	6.7827
-41	6.7894	47	6.7819
0	6.8457	54.44	6.7753
1	6.8393	46	6.7675
37	6.8123		

Figure No. 4

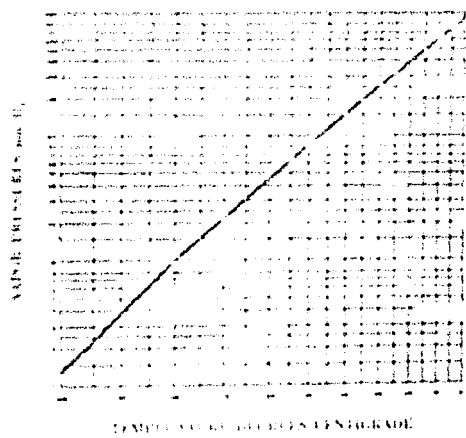
LIQUID DENSITY-TEMPERATURE RELATIONSHIP OF BUTADIENE LAB. CAL. 47



°C	Gms./cc.	°F	Gms./cc.
1.68	6.8112	35	6.791
1.68	6.792	61	6.779
1.30	6.7746	54	6.772
10	6.759	50	6.764
100	6.697	392	6.694
4	6.553	139	6.544
25	6.437	154	6.427
25	6.375	125	6.373
30	6.294	126	6.293
40	6.241	104	6.236

Figure No. 5

VAPOUR PRESSURE OF BUTADIENE 97%



°C	mm Hg
-20.2	1
-15.6	5
-10.7	10
-7.0	20
-0.3	40
52.1	60
-18.8	100
-11.9	200
-19.3	400
-4.8	700

TEMPERATURE IN DEGREES CENTIGRADE

B I B L I O G R A P H I A

- 1200 343-93 Vol. 14 (1944)
- KILOFF Y HULLA: Chem. Rev. 35,61 (1945)
- TOMBSHAWT, M.J. Y COLAR. Ind. Eng. Chem. 39-120 (1947)
- VANPIETER, P.M. Y STANLY, A.E. Ind. Eng. Chem. 41,530 (1949)
- HINDSLEY, J.A. Y COLAR. Anal. Chem. 19,771 (1947)
- COBBEN, H.B. Y COLAR. Ind. Eng. Chem. 42,359 (1950)
- STANLY, W.E. Y COLAR. Ind. Eng. Chem. 43,42, 310 (1948)
- ANONIMO Chem. Eng. News 31,1,492 (1953)
- ANONIMO Chem. Eng. News 31, M983 (1953)
- CHAS, W.G. Chem. Eng. News 26,709 (1948)
- J.A. CAMPA Chem. & Metallurgical Eng. Dic. (1942)
- JORDAN, T.E. "Vapor Pressure of Organic Compound" Interscience Publisher,
Inc. New York (1954)
- GLASGOW, A.R., KROUDROP, N.C. Anal. Chem. 20,410 (1948)
- Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbon
and Related Compound. American Petroleum Inst. Project 44, Pittsburg (1953).
- Synthetic Rubber Whitby, G.S. pag. 109 John Wiley & Sons, Inc. (1954)

Hydrocarbon Processing and Petroleum Refinery Vol. 40 Nov.(1965)

Physical Constants of the Principal Hydrocarbon. The Texas Company (1953)

Chemical Week pag. 199 May 9 (1965).

ESTA TESIS SE IMPRIMIO EN DICIEMBRE DE 1971
EMPLEANDO EL SISTEMA DE REPRODUCCION
XEROX - OFFSET. EN LOS TALLERES DE
IMPRESOS OFFSET-O. S. A., AV. COLONIA
DEL VALLE NO. 631 ESC. ADOLFO PRIETO
TEL. 5-23-21-08 OFICINAS MIER Y PESADO
NO. 349-A TEL. 5-23-03-33 MEXICO D. F.