

Universidad Nacional de Ingeniería
FACULTAD DE PETROLEO



Petroquímica a Base de Petróleo
Tipos de Sustancias Petroquímicas
y Estudio del Etileno

PROYECTO DE GRADO PARA OPTAR EL TITULO DE
BACHILLER EN INGENIERIA DE PETROLEO
PRESENTADO POR

LUIS BARRIO SAMANEZ
PROMOCION 1962

LIMA - PERU 1963

A MI PADRE

—

I N D I C E

PAGINA

PRODUCTOS QUIMICOS A PARTIR DEL PETROLEO ----- 1 - 3

MATERIAS PRIMAS

Hidrocarburos saturados -----	4	-	5
Olefinas -----	5	-	6
Diolefinas -----	6	-	7
Acetileno -----	7		
Aromáticos y Naftenos -----	8		

PRODUCTOS QUIMICOS A PARTIR DE LOS HIDROCARBUROS SATURADOS.-

Oxidación de las parafinas -----	9	-	12
Cloración de las parafinas -----	12	-	14
Sulfonación de las parafinas -----	14	-	15

PRODUCTOS QUIMICOS A PARTIR DE LAS OLEFINAS.-

Hidratación de las Olefinas -----	16	-	19
Oxidación de las Olefinas -----	19	-	21
Cloración de las Olefinas -----	21		
Cloración del etileno -----	21	-	23
Cloración del propileno -----	23	-	26
Cloración de los butenos -----	26	-	27
Reacción de las olefinas con ácido hipocloroso -----	28		
Hidrocloración de las olefinas -----	29		
Sulfatación de las olefinas -----	29		
Proceso OXO -----	30	-	31

CETONAS Y SUS DERIVADOS.-

Acetona -----	32	-	39
Cetonas superiores -----	39	-	40

ALDEHIDOS Y SUS DERIVADOS.-

Formaldehído -----	41		
Acetaldehído -----	42		
Glioxual -----	43		
Aldehídos no saturados -----	43	-	44

	<u>PAGINA</u>
<u>ACIDOS Y SUS DERIVADOS.-</u>	
Acido fórmico -----	45
Acido acético y anhídrido acético -----	46
Acido propiónico -----	46
Acidos Superiores -----	47
Acidos no saturados -----	84
Esteres -----	49 - 50
<u>OXIDOS DE OLEFINAS Y SUS DERIVADOS.-</u>	
Oxido de etileno -----	51 - 56
<u>COMPUESTOS NITROGENADOS.-</u>	
Nitroparafinas -----	57
Nitrilos -----	58
Aminas -----	60 - 61
<u>AROMATICOS.-</u>	62 - 68
<u>NAFTENOS Y ACIDOS MAFTENICOS.-</u> -----	69
<u>ACETILENO.-</u> -----	70 - 75
<u>SISTEMA MONOXIDO DE CARBONO-HIDROGENO.-</u> -----	75 - 78
<u>IMPORTANCIA DEL ETILENO.-</u> -----	79 - 80
Usos del etileno -----	80 82
Técnica de producción de etileno -----	82 - 84
<u>TECNICAS DE PREPARACION Y PURIFICACION DE ETILENO</u>	
Sección de purificación -----	84 - 85
Sección de recuperación -----	86
Demetanización -----	86 - 91
Comparación de los procesos:	91
Diagrama general de operación:	91
CONCLUSION	
BIBLIOGRAFIA	

MANUFACTURA Y REFINO DE LOS PRODUCTOS DEL PETROLEO

PRODUCTOS QUIMICOS A PARTIR DEL PETROLEO

Las primeras plantas comerciales para la obtención de productos químicos a partir del petróleo se pusieron en marcha hacia 1930, sintetizando alcohol isopropílico y alcohol butílico secundario a partir de las olefinas presentes en las fracciones C₃ y C₄ del gas que se obtenía de las operaciones de cracking. Desde entonces, el crecimiento de la industria petroquímica ha sido muy notable. En 1952, el 82% de todos los alifáticos y el 74% de todos los productos orgánicos fabricados en los Estados Unidos se obtenían del petróleo. En 1930 la producción total del alcohol etílico en este país alcanzó los 380'000,000 litros, de los que ninguno era sintético. En 1952 la producción fué de 850'000,000 de litros, y de esta cantidad el 57% se obtenía del petróleo.

No es sorprendente que esta industria haya crecido en los Estados Unidos, puesto que en este país abunda el gas natural y hay también una considerable producción de hidrocarburos ligeros, tanto saturados como no saturados, subproductos de la industria petrolífera propiamente dicha. En el Reino Unido no hay tal abundancia de hidrocarburos ligeros; sin embargo, en los últimos pocos años ha crecido la industria petroquímica. Se han levantado plantas de cracking para la fabricación de olefinas, a partir de las fracciones pesadas de la destilación del

petróleo. En el curso de esta operación se obtiene gasolina como subproducto.

Es muy difícil definir con precisión lo que se entiende por un producto químico derivado del petróleo. Por ejemplo, cuando el isobutileno se absorbe en ácido sulfúrico se obtiene una solución de ésteres del isobutileno. Si esta solución se calienta, los ésteres se polimerizan y los polímeros pueden separarse del ácido. El polímero resultante se puede incorporar directamente a la gasolina para motores, en cuyo caso es un producto del petróleo; sin embargo, también puede destilarse y separarse de él el di-isobutileno; éste puede, a su vez, por medio del proceso OXO, convertirse en alcohol no fólico y en otros productos químicos que generalmente se consideran como productos no derivados del petróleo. Por otra parte, el di-isobutileno puede hidrogenarse hasta iso-octano, que generalmente se acepta como un producto del petróleo. Alternativamente, la solución de ésteres de isobutileno en el ácido sulfúrico puede hidrolizarse para producir alcohol fólico terciario y otros productos químicos puros. Se notará en todo lo dicho que el término "producto químico derivado del petróleo" es vago y mal definido.

La industria petrolífera no es sólo una fuente de productos químicos orgánicos, sino que también produce sustancias inorgánicas. Por ejemplo, el metano que está presente en el gas natural puede craquearse para dar carbón e hidrógeno. El carbón encuentra una amplia aplicación como negro de humo. El hidrógeno no puede convertirse en amoníaco por el proceso Haber, obtenién-

dose el nitrógeno por destilación del aire líquido. Esta fué -- una de las principales fuentes de amoníaco para fertilizantes y explosivos durante la segunda Guerra Mundial. Sin embargo, el ácido nítrico y el sulfato amónico, ambos producidos a partir del amoníaco derivado del petróleo, no se consideran nunca como compuestos químicos derivados del petróleo. Tampoco el azufre - ni el ácido sulfúrico, que hoy se producen en considerables cantidades, a partir del H_2S presente en los gases de cracking del petróleo.

A partir de las olefinas inferiores pueden producirse los compuestos químicos orgánicos básicos, y a partir de éstos es - posible obtener una gran variedad de productos, por ejemplo, la acetona por deshidrogenación del alcohol isopropílico que ha sido sintetizado del propileno. A partir de la acetona puede producirse ácido acético y anhídrido acético, y a partir de estos dos productos pueden fabricarse una gran variedad de disolven--tes, reactivos y productos intermedios. En este artículo intentaré esquematizar toda esta materia y espero mostrar el amplio campo de fabricación de productos químicos cubiertos por la industria petroquímica.

MATERIAS PRIMAS

HIDROCARBUROS SATURADOS

La fuente principal de hidrocarburos saturados es el gas natural, que consiste esencialmente en metano junto con pequeñas cantidades de etano, propano y butano.

La cantidad de gas natural disponible en los Estados Unidos es considerable. Dicho gas se emplea directamente como combustible en la producción de negro de humo, que absorbe al rededor del 10% de la producción anual, y de la fabricación de amoníaco. En años recientes se han desarrollado procesos de oxidación para convertirlo en productos químicos. Primero se aíslan el propano y los butanos por absorción y destilación, que se utilizan luego como gases de petróleo licuados y pueden también convertirse en reactivos químicos. El metano líquido se usa como combustible, puede almacenarse y transportarse a presión atmosférica y a -160°C . Durante la segunda Guerra Mundial se utilizó como combustible para automóviles y autobuses.

El gas que se produce en los procesos de cracking contiene, además de las olefinas, grandes cantidades de hidrocarburos saturados. Las olefinas pueden extraerse, quedando así los saturados disponibles para la obtención de productos químicos. Por ejemplo, cuando se extrae una mezcla de propano-pro

pileno con ácido sulfúrico, para la fabricación de alcohol isopropílico, el propano queda inalterado y puede utilizarse en procesos de oxidación.

OLEFINAS

La fuente principal de olefinas es el gas que se obtiene como subproducto de las operaciones de cracking en la fabricación de gasolina. Este gas contiene proporciones razonablemente altas de olefinas, que son químicamente mucho más reactivas que los hidrocarburos saturados. Sin embargo, en el Reino Unido se han construido recientemente unidades de pirolisis solamente para la fabricación de olefinas. Este es un ejemplo muy interesante de una función inversa de un mismo proceso, pues en estas plantas la gasolina se obtiene como subproducto. Este proceso se utilizó en la planta de subproductos químicos de la Shell, en Stanlow, aunque en Stanlow se fabrican hoy los disolventes a partir de las olefinas del gas de cracking. Todavía se aplica la pirolisis de la nafta en el proceso Catarole, tal como funciona en la planta de la Petrochemicals Ltd., en Partington, Manchester, y en las unidades de la Imperial Chemical Industries, en Wilton, y de la British Petroleum Chemicals, en Grangemouth. En todos estos procesos un destilado ligero del petróleo se craquea a temperaturas de 600-700°C. En el proceso Catarole se emplea un catalizador de cobre y un tiempo de contacto largo, favoreciendo estos factores la producción de aromá

ticos, que son los productos principales de este proceso; mientras que en el proceso Shell, los productos principales son las olefinas inferiores, que se utilizan para la producción subsiguiente de productos químicos alifáticos. La separación de las olefinas se verifica normalmente por destilación fraccionada, aunque también se emplean combinaciones de procesos de absorción y destilación, al igual que la destilación extractiva. El más reciente proceso para la separación, es el de "Hypersorption" que utiliza el principio de absorción selectiva sobre carbón vegetal activado.

También pueden producirse grandes cantidades de olefinas - por la pirolisis a elevada temperatura de los hidrocarburos saturados. El propano y el etano pueden craquearse para dar etileno y propileno con grandes rendimientos. De forma semejante pueden obtenerse los butilenos por deshidrogenación catalítica del butano normal.

DIOLEFINAS

La diolefina más importante es el butadieno, que se emplea en la fabricación del caucho sintético. Puede producirse por pirolisis a alta temperatura de las fracciones ligeras del petróleo, pero se presentan difíciles problemas de purificación en aquellas plantas que aplican este proceso en la fabricación de olefinas. Uno de los procesos más importantes utilizados durante la segunda Guerra Mundial, para la fabricación de butadieno, fué

la deshidrogenación catalítica del butileno normal. El butadieno puede separarse por extracción con disolvente, por destilación azeotrópica y extractiva o por formación de compuestos químicos, que son luego separados y descompuestos. Otro proceso importante para la producción de butadieno es la deshidrogenación catalítica en fase vapor y la deshidrogenación del alcohol etílico, utilizando como catalizador alúmina y óxido de cinc. El alcohol etílico puede producirse a partir del etileno, lo cual constituye un método conveniente para la fabricación del butadieno a partir de este material. En Alemania, durante la segunda Guerra Mundial, se fabricó también el butadieno partiendo del acetileno. Otros procesos utilizan la cloración del butileno normal y la descomposición de los diclorobutanos que así se obtienen. Otros dienos importantes son el piperileno, el isopreno y el ciclopentadieno. Todos ellos se encuentran presentes en los productos de la pirolisis a alta temperatura de las fracciones de hidrocarburo. El isopreno puede también fabricarse a partir del acetileno y la acetona.

ACETILENO

El acetileno puede obtenerse por la pirolisis del petróleo a temperaturas de 1200°C . A esta temperatura es el menos inestable de todos los hidrocarburos. También puede fabricarse por pirolisis del metano a temperaturas de 1400 a 2000°C , con tiempos de contacto muy pequeños.

AROMATICOS Y NAFTENOS

Los hidrocarburos aromáticos, como tales, sólo están presentes en el petróleo en pequeñas cantidades; sin embargo, haciendo uso del superfraccionamiento es posible aislar productos nafténicos, tales como el ciclohexano y dimetil ciclopentano. El último puede isomerizarse a metil ciclohexano y éste puede convertirse en tolueno por deshidrogenación catalítica. Este proceso fue la fuente principal de tolueno en los Estados Unidos durante la segunda Guerra Mundial. El benceno puede producirse por deshidrogenación catalítica del ciclohexano. También hay aromáticos presentes en los productos de la pirolysis a alta temperatura del petróleo; y, en efecto, el proceso Catarole, mencionado anteriormente, fué desarrollado principalmente para la producción de aromáticos.

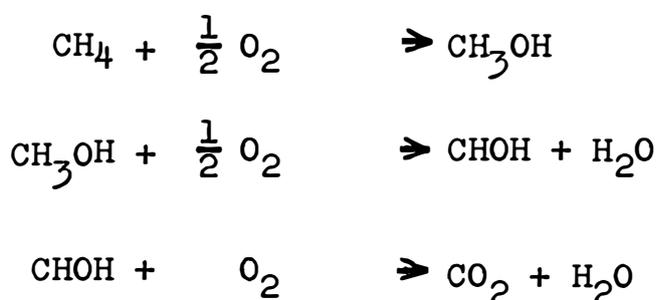
PRODUCTOS QUIMICOS A PARTIR DE LOS HIDROCARBUROS SATURADOS.

OXIDACION DE LAS PARAFINAS

Los hidrocarburos saturados presentes en el gas natural pueden convertirse en otros productos químicos por oxidación, ya sea con oxígeno obtenido del aire, o por otros agentes oxidantes. El método que se utiliza en los Estados Unidos es la oxidación directa con oxígeno o con aire. La oxidación es una operación muy crítica y delicada a realizar. Se ha llevado a cabo bajo condiciones de temperatura, presión, carga y relaciones gas de oxidación/hidrocarburos, rígidamente controlados. Puede usarse o no catalizador, siendo su naturaleza de la máxima importancia. El producto obtenido es una mezcla compleja muy difícil de separar, que entre otras cosas contiene: formaldehído, ácido acético, acetona, etanol, metanol, propanoles y butanoles, dependiendo las cantidades de las condiciones de la operación; pequeñas modificaciones de éstas producen grandes efectos sobre los rendimientos de productos. Los pasos dados para separar los productos comprenden la simple destilación con un cuidadoso fraccionamiento, la destilación azeotrópica, la destilación extractiva, la adsorción, absorción, la evaporación, la extracción selectiva con disolventes etc.

Después del aislamiento, algunos de los productos pueden

ser oxidados de nuevo para dar otros que no se encontraban en cantidades apreciables en la primera fase de oxidación. Una gran planta para la fabricación de productos químicos por oxidación del gas natural fué puesta en marcha en 1948 por la Celanese Corporation of America. La dificultad de oxidación de las parafinas aumenta cuando disminuye el peso molecular, de manera que el metano es el que se oxida más difícilmente; aunque algunas plantas de los Estados Unidos lo utilizan como carga y lo oxidan obteniendo alcohol metílico y formaldehído. Las cantidades producidas de uno y otro dependen de las condiciones, y éstas se varían de acuerdo con las necesidades del mercado.



Las condiciones de la reacción deben controlarse muy cuidadosamente, pues tal como se observa en las anteriores ecuaciones, si está presente demasiado oxígeno, el metano se convierte totalmente en dióxido de carbono y agua.

La oxidación del etano da alcohol etílico, alcohol metílico, acetaldehído, formaldehído y ácido fórmico. La oxidación del propano, además de estos productos, da acetona, áci-

do acético y alcohol isopropílico.

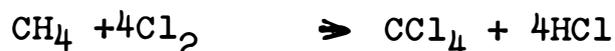
La desventaja de estos procesos de oxidación es el número y variedad de los productos que se forman. La Shell Development Co. ha introducido un proceso en el que la oxidación puede controlarse, encontrando que si la oxidación se lleva a cabo en presencia del ácido bromhídrico se preserva el esqueleto carbonado. La presencia de HBr hace aquellos átomos de carbono en los que el átomo de bromo produciría normalmente sustituciones, sufran la oxidación. Así, el etano origina ácido acético; el propano, acetona; el n-butano, metil etil cetona, y el isobutano da butil hidroperóxido terciario y el alcohol butílico terciario, que se combinan para dar butil peróxido diterciario. Este producto se fabrica comercialmente en los Estados Unidos y es importante catalizador de polimerización.

Los anteriores procesos de oxidación se verifican todos en fase vapor, pero también pueden oxidarse los hidrocarburos en fase líquida. El proceso Alox utiliza como carga una fracción de hidrocarburos altamente parafínica, con una curva de destilación que va desde la gasolina hasta las ceras parafínicas; esta carga se oxida en fase líquida a una presión de 10-20 atmósferas y a una temperatura de 38-80°C. El producto que se obtiene contiene ácidos, alcoholes y cetonas que se separan. Tienen una gran variedad de aplicaciones como grasas, aditivos para aceites lubricantes, agentes humectantes, plastificantes y como inhibidores de corrosión.

La oxidación de la parafina produce ácidos carboxílicos de cadena recta. Este proceso se utilizó en Alemania durante la segunda Guerra Mundial, verificándose la oxidación en presencia de 0,1% de permanganato potásico que actuaba como catalizador. Como producto final del complicado proceso se obtenían tres fracciones principales: ácidos C₄ a C₁₀ (16%) ácidos C₁₀ a C₂₀ (45%) y ácidos C₂₁ a C₂₈ (10%). Los ácidos C₄ a C₁₀ se utilizaron en la fabricación de disolventes y de plastificantes; los ácidos C₁₀ a C₂₀, en la preparación de jabones, y los C₂₁ a C₂₈, para la fabricación de lacas. Este proceso resultó ser muy importante para aumentar la producción de jabones, que normalmente se obtienen de las grasas naturales.

CLORACION DE LAS PARAFINAS

La cloración del metano de toda la gama de disolventes clorados, desde el cloruro de metilo al tetracloruro de carbono. Una alta concentración local de cloro puede dar lugar a la producción de carbón.

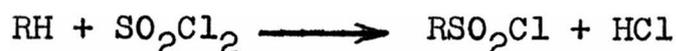


mílicos se expende en el mercado con el nombre de Pentasol, y la de acetatos con el de Pentacetato; ambos se usan comercialmente como disolventes. Las amil mercaptidas se vendieron con el nombre de Pentalarm, que se utilizó como agente odorífero para advertir la presencia del gas natural o de otros combustibles sin olor.

Pueden obtenerse otros productos por cloración de las parafinas superiores y existe un proceso por el que puede clorarse el queroseno por la obtención de detergentes. La cloración de la parafina permite obtener materiales que pueden utilizarse como lubricantes para alta presión, plastificantes, etc. Si este producto se condensa con el naftaleno se produce el Paraflow, utilizado como agente depresor del punto de congelación.

SULFONACION DE LAS PARAFINAS

Otra importante serie de derivados de las parafinas se obtiene por sulfonación con dióxido de azufre y cloro en presencia de la luz. Esta es la reacción de Reed, cuya ecuación general es:



obteniéndose cloruros de sulfonilo con alto rendimiento. El proceso ha sido desarrollado en Alemania y en los Estados Unidos para la fabricación de detergentes sintéticos, que se producen por la saponificación de los cloruros con sosa

cáustica:



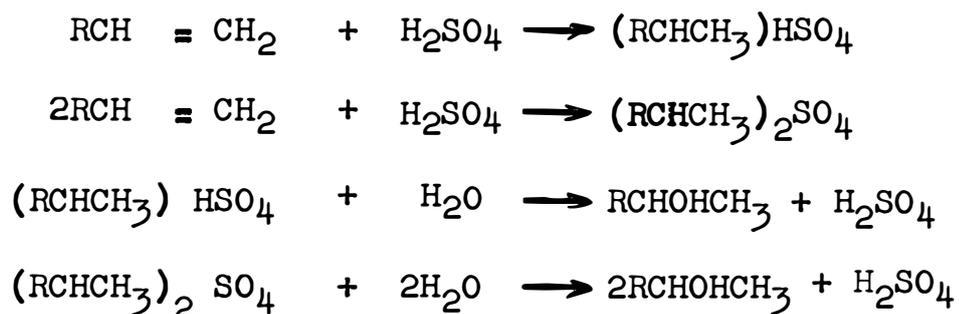
Durante la segunda Guerra Mundial se utilizaron en Alemania - como radical, hidrocarburos $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$, y los detergentes obtenidos, conocidos con el nombre de "Mersolates", se emplearon en gran escala como sustitutos de los jabones en polvo.

PRODUCTOS QUIMICOS A PARTIR DE LAS OLEFINAS

HIDRATACION DE LAS OLEFINAS

La hidratación de las olefinas conduce a la producción de los correspondientes alcoholes. Hay dos métodos por los que puede realizarse esta reacción; el primero es por absorción de la olefina en ácido sulfúrico, y el segundo por hidratación directa en presencia de un catalizador sólido ó líquido.

El proceso con ácido sulfúrico se verifica normalmente por absorción de la olefina en una corriente de ácido, cuya concentración puede variar entre 50 y 98%. La absorción puede realizarse tanto en fase líquida como en fase vapor, produciéndose ésteres sulfúricos monoalquílicos y dialquílicos que se hidrolizan por adición de agua. Los alcoholes así producidos se separan del ácido y se purifican por un proceso de destilación. Las ecuaciones generales para esta reacción son las siguientes:



Generalmente se obtiene como subproducto una pequeña - cantidad del éter correspondiente.

Las dificultades de este proceso son: el serio problema - de corrosión que presenta la manipulación del ácido sulfúri- - co y la reconcentración del mismo ácido para su uso ulterior.- El método de hidratación directa se verifica por reacción en - tre la olefina y el vapor de agua y presenta muchas ventajas,- pues elimina el costoso uso del ácido sulfúrico. Puede emplearse un catalizador sólido, reduciéndose grandemente de esta for ma los problemas de la corrosión; sin embargo, debido a las - condiciones de equilibrio debe operarse a presiones elevadas , pero el coste extra del equipo viene compensado por la reduc-- ción en el coste de la operación y en la corrosión. Una de las plantas comerciales que emplea el método de hidratación directa es la que tiene instalada en Houston, Texas, la Shell Chemicals Corporation, para la obtención del alcohol etílico.

Los alcoholes que se obtienen como producto de la reac-- ción se separan por un proceso de destilación; sin embargo, to dos forman mezclas binarias azeotrópicas de bajo punto de ebul lición con el agua, y los alcoholes anhidros se obtienen por destilación azeotrópica. Esta se verifica en presencia de un transportador de agua, que forma con ésta y el alcohol un azeó tropo ternario. De esta forma el agua destilada se separa, que dando como producto de fondo el alcohol anhidro, que se purifica por ulterior destilación.

La molécula de agua que se introduce en la molécula de o-

lefina se distribuye de tal forma que el grupo hidroxilo se une al átomo de carbono que menos átomos de hidrógeno tiene unidos a él; de esta forma sólo se producen alcoholes secundarios y terciarios, no siendo posible producir alcoholes primarios directamente de las olefinas. El etileno da alcohol etílico, que es el disolvente industrial más importante y que se utiliza también extensamente como combustible. Se utiliza para la obtención de agentes químicos sintéticos C_1 , C_2 , C_3 y C_4 , y a partir de él pueden obtenerse productos tales como acetaldehído, cloruro de etilo, acetona, butadieno, etc.

El propileno da alcohol isopropílico, que es también un disolvente muy importante. Se utiliza asimismo como alcohol para frotaciones con fines medicinales y puede convertirse en ésteres; sin embargo, su uso principal es la fabricación de acetona. El n-butileno da alcohol butílico secundario, que se utiliza como disolvente y para la fabricación de metil-etil-cetona. El isobutileno puede separarse de las mezclas con el n-butileno por extracción selectiva con ácido sulfúrico de concentración comprendida entre 60 y 70%. La velocidad de reacción del isobutileno es mucho mayor que la del n-butileno, de forma que seleccionando el tiempo correcto de permanencia en el sistema reaccionante puede recuperarse selectivamente el isobutileno. La solución ácida resultante puede hidrolizarse, selectivamente el isobutileno. La solución ácida resultante puede hidrolizarse, en cuyo caso se obtiene alcohol butílico terciario, o puede polimerizarse obteniéndose una mezcla de dímeros y trímeros,

y de esta mezcla puede recuperarse el di-isobutileno por destilación fraccionada. El di-isobutileno se utiliza en la fabricación de alcoholes más pesados por el proceso OXO; también puede hidrogenarse para dar iso-octano, importante componente de los combustibles de aviación. El alcohol butílico terciario no se usa, como tal, para disolvente, pero es un producto intermedio - importante.

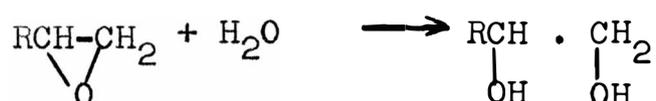
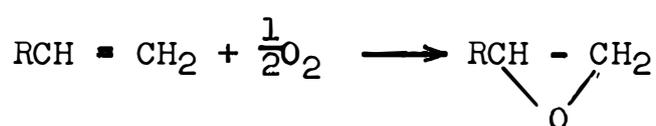
En la fabricación de los alcoholes se obtienen como sub-productos los correspondientes éteres. El dietil éter se utiliza ampliamente como disolvente y como anestésico. También puede fabricarse por deshidratación en fase vapor del alcohol etílico sobre un catalizador de deshidratación, tal como la alúmina activada. El éter di-isopropílico es también un disolvente importante y se utiliza como componente de los combustibles de alto oc-

tanaje. OXIDACION DE LAS OLEFINAS

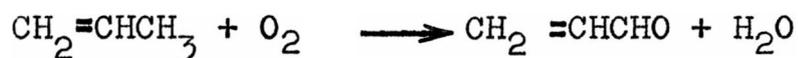
Normalmente, la oxidación de las olefinas produce una mezcla de aldehídos, cetonas, ácidos y glicoles que es muy complicada y difícil de separar. Esto ha hecho que, en el pasado, el proceso resultara poco atractivo técnicamente, especialmente - debido a que los disolventes pueden fabricarse mucho más fácilmente por otros procesos.

Sin embargo, la oxidación del etileno es un medio importante para la producción de etilen-glicol. El etileno mezclado con el aire pasa sobre un catalizador de plata, lo que ori

gina óxido de etileno que puede entonces hidrolizarse para obtener etilen-glicol. De forma semejante se ha indicado que el propileno dará óxido de propileno y éste, por hidrólisis, el propilen-glicol. Las propiedades de los óxidos de las olefinas se discuten detalladamente en la última sección de este artículo. Las ecuaciones generales son:



Los productos que se obtienen por la oxidación de las olefinas están notablemente influidos por las variaciones en las condiciones de operación y por la naturaleza del catalizador usado. Se ha indicado que la acroleína se está fabricando hoy por oxidación directa del propileno.



La acroleína es un producto químico que tiene un futuro importante y se utiliza para la producción de resinas, insecticidas y productos farmacéuticos; tiene muchas aplicaciones, cuyo campo, sólo recientemente está siendo explorado.

La oxidación del isobutileno da metacroleína, que es también un importante productor de resinas. El n-butileno, al oxi

darse, da metil-vinil-cetona, que se ha utilizado en la producción de resinas y cauchos sintéticos. Bajo condiciones controladas puede también producirse anhídrido maleico.

CLORACION DE LAS OLEFINAS

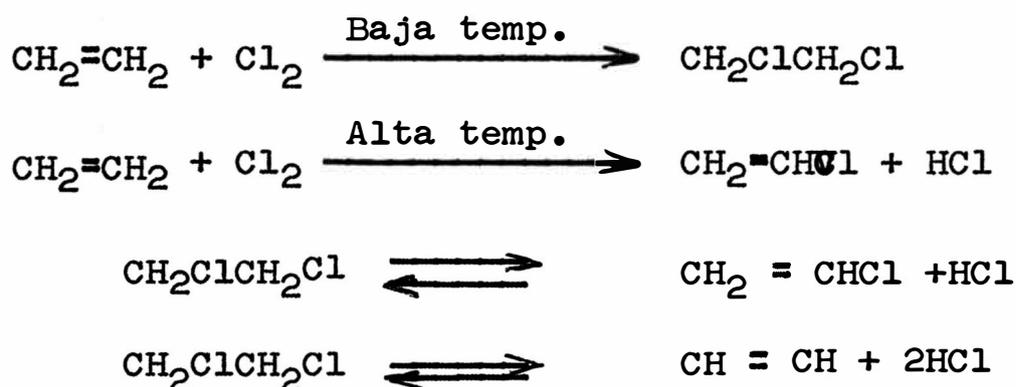
Cuando reaccionan el cloro y las olefinas pueden tener lugar dos tipos de reacción: adición normal, o sustitución para dar un hidrocarburo clorado no saturado. El último tipo de reacción es favorecido por las altas temperaturas y bajas presiones, mientras que a bajas temperaturas (inferiores a 200°C) tienen lugar casi exclusivamente las reacciones de adición. Las reacciones de sustitución, que han sido desarrolladas principalmente por la Shell Development Co., han llegado a adquirir una importancia creciente durante los últimos años y forman la base de la síntesis de la glicerina.

CLORACION DEL ETILENO

El etileno y el cloro reaccionan tanto en fase líquida como en fase vapor a bajas temperaturas, para dar dicloruro de etileno, adicionándose el cloro al doble enlace. A altas temperaturas y con exceso de etileno tiene lugar la reacción de sustitución, conduciendo a la producción de cloruro de vinilo. Este es un producto muy importante que se utiliza en la fabricación de plásticos y resinas de cloruro de polivinilo.

El dicloruro de etileno no se hidroliza fácilmente, siendo un disolvente muy útil que se emplea en muchas industrias;

sin embargo, es más importante como producto intermedio en otros procesos de síntesis. Pierde fácilmente una molécula de HCl, dando cloruro de vinilo, y la pirolisis a 600°C es totalmente satisfactoria para este fin. Si se calienta a temperaturas más altas, el dicloruro de etileno pierde dos moléculas de HCl, dando acetileno. Estos procesos son reversibles y la adición de HCl al acetileno da cloruro de vinilo; proceso éste que se utilizó en Alemania durante la segunda Guerra Mundial para la fabricación de cloruro de vinilo. Las ecuaciones de estas reacciones son las siguientes:



Si el cloruro de vinilo se deja reaccionar con el cloro da, entre otros productos, el 1:1:2-tricloroetano. Este puede hidrolizarse con sosa cáustica, con producción de dicloroetileno (cloruro de vinilideno), que se polimeriza muy fácilmente y es la base para la fabricación de las nuevas fibras sarran y velon. Al dicloroetileno puede también añadirse HCl para dar 1:1:1-tricloroetano, que por adición de más cloro origina etanos más fuertemente clorados, hasta que el hexacloroetano. El 1:1:2-tetracloroetano da, por pirolisis, tricloroeti

leno, que es un disolvente industrial muy importante y un agente desengrasante extensamente usado en la industria del lavado en seco. El método normal de fabricación es dejar que el acetileno reaccione con dos moléculas de cloro para dar 1:1:2:2-tetracloroetano, que por ebullición con cal elimina una molécula de HCl, con producción de tricloroetileno.

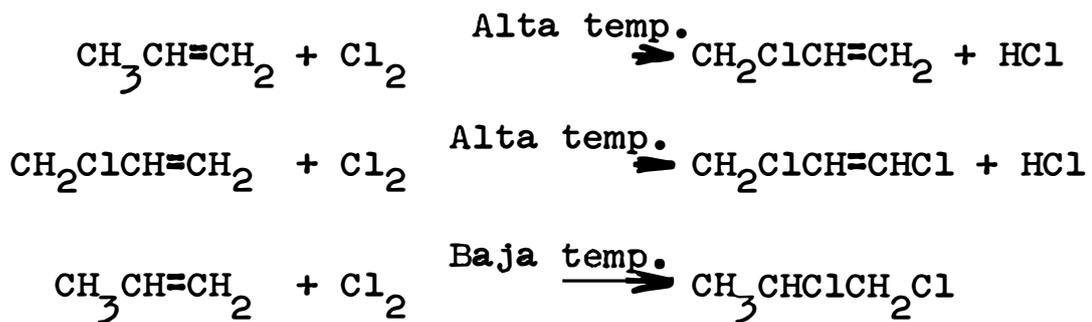
El dicloruro de etileno puede ser hidrolizado con producción de etilen-glicol, aunque es más frecuente fabricar este producto partiendo del óxido de etileno.

Con los polisulfuros alcalinos el dicloruro de etileno da polímeros semejantes al caucho. Estos son los cauchos sintéticos Thiokol, que se producen comercialmente en los Estados Unidos.

CLORACION DEL PROPILENO

El propileno adiciona muy fácilmente cloro en el doble enlace para dar cicloruro de propileno (1:2-dicloropropano), que se utiliza en los compuestos de limpieza y es también un importante disolvente selectivo. A elevada temperatura y baja presión el cloro reacciona con el propileno dando derivados sustituidos y no compuestos de adición, si la temperatura es bastante elevada la reacción de adición se suprime casi totalmente, y el principal producto de la reacción es el cloruro de alilo. La reacción es favorecida por las bajas temperaturas y altas presiones, y a 200°C se verifica casi una exclusión de la reacción de sustitución.

Para una máxima producción de cloruro de alilo, el cloro y el propileno deben reaccionar a unos 500°C y a una presión superior en unos grados a la atmósfera. La reacción es fuertemente exotérmica y se verifica en reactores adiabáticos con tiempos de permanencia muy cortos. El cloruro de alilo puede sustituirse ulteriormente, y entre los productos de la reacción hay siempre presentes, además de otras muchas impurezas, el dicloropropeno y el dicloropropano. Las tres reacciones principales son las siguientes:



El cloruro de alilo se separa de los otros productos de la reacción, el cloruro de hidrógeno y el propileno que no ha reaccionado, por un proceso de destilación, y se obtiene en un alto estado de pureza. el HCl se absorbe en agua y el propileno no convertido se recircula.

El cloruro de alilo puede hidrolizarse por tratamiento con sosa cáustica al 5% a una temperatura de 150-160°C y a una presión de 14 atmósferas.



El alcohol resultante se separa de la solución por arrastre y se purifica por destilación, eliminándose el agua por destilación azeotrópica con dialil éter. El principal uso del alcohol alílico es como producto intermedio; se ha empleado para la fabricación del ftalato de dialilo, cuyos polímeros son unos nuevos e importantes plásticos.

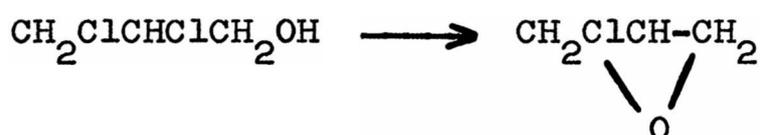
El dialil éter se produce como subproducto en la hidrólisis del cloruro de alilo. Por pirolisis del éter se obtiene acroleína, que a veces se ha fabricado por este procedimiento; sin embargo, este proceso está siendo sustituido por el que hemos mencionado anteriormente de oxidación de propileno.

El alcohol alílico es un importante producto en la fabricación de polímeros elevados. Sin embargo, el derivado más importante del cloruro de alilo es la glicerina, que se fabrica hoy sintéticamente en los Estados Unidos por la Shell Chemical Corporation. El cloruro de alilo se trata con ácido hipocloroso para dar la diclorhidrina de la glicerina, o con un exceso de cloro, obteniéndose el tricloropropano. Cualquiera de estos productos puede hidrolizarse para dar glicerina.



Otro derivado importante del cloruro de alilo es la epi-

clorhidria, que es el punto de partida para la fabricación de un grupo de disolventes para muchos tipos de ésteres de la celulosa, resinas y sintéticas y gomas. También tiene como aplicación importante la fabricación de lacas y productos intermedios. Es uno de los materiales base utilizados en la manufactura de las resinas de Epikote. En el proceso de fabricación, el cloruro de alilo es clorado, como en el caso de la preparación de la glicerina formada se trata con cal, que se separa una molécula de HCl, con formación de epiclorhidrina, que se purifica por destilación.



CLORACION DE LOS BUTENOS

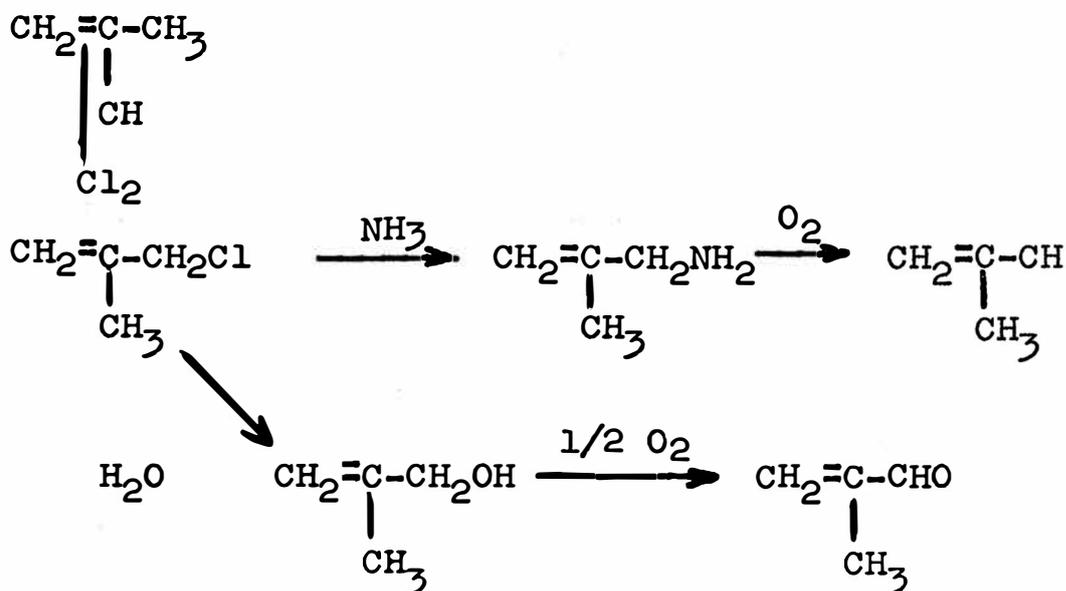
El 1-buteno y el 2-buteno añaden cloro fácilmente en el doble enlace para dar diclorobutanos, que por calentamiento pierden HCl para dar butadieno. Este fué uno de los primeros métodos usados en los Estados Unidos durante la segunda Guerra Mundial, para la fabricación de caucho sintético, partiendo del butadieno.



La reacción a alta temperatura entre el 2-butano y el cloro da un derivado de sustitución, el cloruro de crotilo, que - también pierde HCl muy fácilmente, con producción de butadieno.



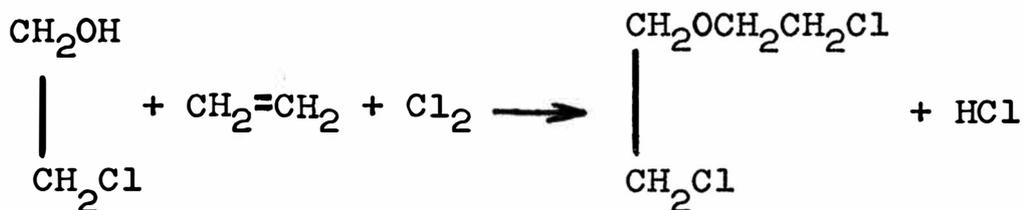
La reacción entre el cloro y el isobutileno, aun a tempe-
raturas muy bajas, da cloruro de metalilo, es decir, a través
de una reacción de sustitución. El cloruro puede utilizarse -
fácilmente, dando alcohol metálico. El alcohol puede oxidarse
se a presión atmosférica y a unos 500°C, dando metracroleína,
que se usa para la producción de resinas. Con amoníaco, el -
cloruro de metalilo da metalilamina, y ésta, por oxidación, me-
tacrilonitrilo, que se utiliza en la producción de caucho sinte
tético.



REACCION DE LAS OLEFINAS CON ACIDO HIPOCLOROSO

El ácido hipocloroso reacciona con el etileno dando etilén clorhidrina, que, tratada con cal, dá óxido de etileno , el cual, a su vez, puede hidrolizarse, dando etilén glicol . Si la clorhidrina reacciona con el cianuro dódico se produce etilén cianhidrina, un producto intermedio importante para la producción de acrilonitrilo y acrilatos, que son plásticos importantes.

En la producción de la clorhidrina se obtiene como subproducto el di-2-cloro-etil éter. Este puede también obtenerse pasando un exceso de cloro y etileno a través de etilén clorhidrina.



que se emplea mucho como disolvente y como producto intermedio. Si el di-2-cloretíl éter se calienta con álcali fundido se obtiene éter divinílico, que está hoy empezando a usarse como anestésico.

El propileno y el ácido hipocloroso reaccionan para dar α y β propilén clorhidrinas, que pueden tratarse con cal para producir óxido de propileno, el cual, a su vez, se hidroliza dando propilén glicol.

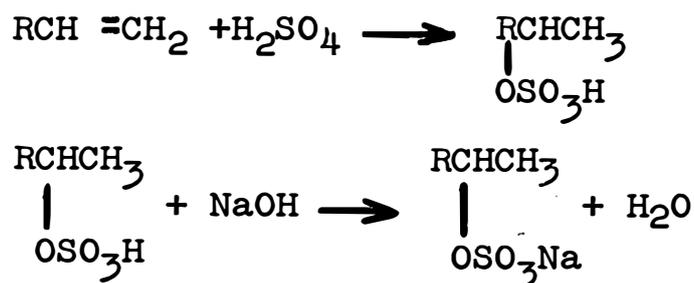
HIDROCLORACION DE LAS OLEFINAS

Las olefinas adicionan con ácido clorhídrico muy fácilmente en el doble enlace. El etileno da cloruro de etileno, que es un producto químico muy importante para la obtención de tetraetil-plomo, el cual se usa como antidetonante para mezclar con la gasolina. La reacción transcurre muy fácilmente y puede verificarse tanto en fase vapor como en fase líquida. El propileno, con el HCl da 2-cloropropano, y el isobutileno da cloruro de butileno terciario.

SULFATACION DE LAS OLEFINAS

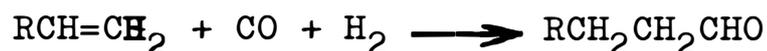
La única reacción importante de sulfatación de las olefinas es la que tiene lugar con las de cadena larga, producidas por cracking a alta temperatura de las ceras parafínicas. La reacción conduce a la obtención de ácidos alcohil-sulfúricos de larga cadena, que pueden hidrolizarse con sosa cáustica dando las correspondientes sales sódicas, muy empleadas como detergentes y agentes humectantes.

Se vende en el Reino Unido con el nombre de "Teepol", fabricado por la Shell Chemical Manufacturing Co., en Stanlow, Cheshire. Las ecuaciones son las siguientes:



PROCESO OXO

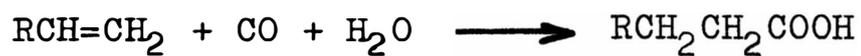
El proceso OXO es el método más importante para añadir un átomo de carbono al principio de una cadena carbonada, y es muy interesante porque permite obtener alcoholes primarios a partir de las olefinas. El proceso consiste esencialmente - en la adición de monóxido de carbono e hidrógeno al producto olefínico. Esto nos lleva a la obtención de aldehídos y alcoholes que contienen un átomo de carbono más que la olefina de partida.



El proceso OXO es un proceso catalítico a elevada presión, ideal para la fabricación de importantes alcoholes primarios que no pueden obtenerse fácilmente a partir de otras - fuentes derivadas del petróleo. Dichos alcoholes tienen gran aplicación en la producción de ftalatos y otros ésteres plastificantes. Durante la segunda Guerra Mundial, parte de la producción que se obtenía en Alemania era sulfatada para la - fabricación de detergentes. La reacción transcurre satisfactoriamente con casi todas las olefinas y puede verificarse en - fase líquida como en fase gaseosa. Se utiliza un catalizador de cobalto, temperaturas de 100 a 150°C y presiones de por lo menos 100 atmósferas.

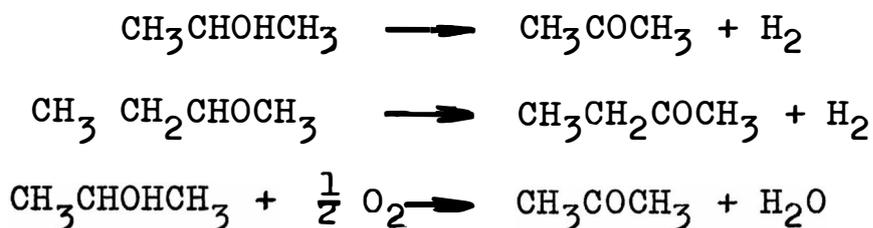
Una síntesis similar utiliza agua en lugar de hidrógeno.

Las olefinas, el agua y el monóxido de carbono reaccionan a 300-400°C y a presiones de 200-1000 atmósferas, en presencia de un catalizador ácido, el cual conduce a la producción directa del ácido en cuestión:



CETONAS Y SUS DERIVADOS

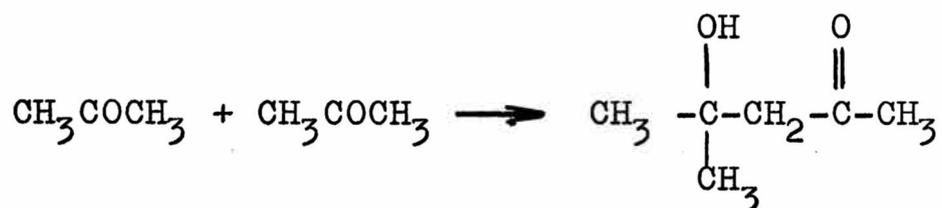
El método corriente de fabricación de cetonas es la deshidratación catalítica de los alcoholes correspondientes. El alcohol isopropílico da acetona y el alcohol butílico secundario da metil-etil-cetona. Estas reacciones también conducen a la obtención, como subproducto, de hidrógeno muy puro, que puede utilizarse para reacciones de hidrogenación. Las cetonas pueden también obtenerse por oxidación del alcohol correspondiente.



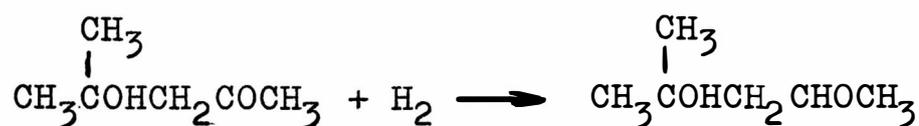
ACETONA

La acetona más importante es la acetona; además de por hidrogenación del alcohol isopropílico puede obtenerse pasando alcohol etílico y vapor de agua sobre un catalizador de óxido de hierro. Esto origina acetona, dióxido de carbono e hidrógeno. Otros métodos de fabricación incluyen el paso de acetileno y vapor de agua sobre un catalizador de óxido de hierro mezclado con óxido de cinc y la oxidación del propano con aire u oxígeno.

La acetona se emplea mucho como disolvente en la industria. Es un excelente disolvente para el acetato de celulosa y se utiliza grandemente en la fabricación de pinturas, barnices y lacas, y en la industria de los plásticos. También se ha utilizado como disolvente en el refinado de los aceites lubricantes. Si bien es importante como disolvente, aún lo es más como producto químico intermedio. Si se pasa sobre un catalizador alcalino se enlazan dos o tres moléculas por condensación aldólica. La combinación de dos moléculas da diacetón alcohol, que se separa fácilmente de la acetona por destilación.

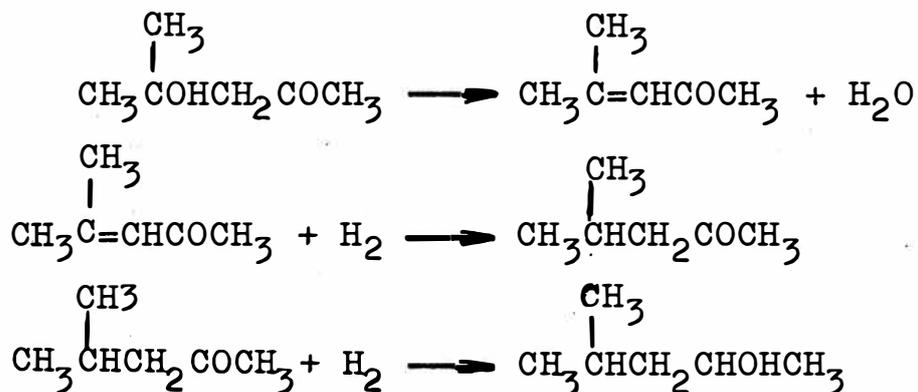


El diacetón alcohol es completamente miscible con el agua y con muchos disolventes orgánicos, se utiliza mucho como disolvente para plásticos y es un agente anticongelante, empleándose también en la fabricación de líquido para frenos hidráulicos. Además, es un importante producto intermedio. Puede hidrogenarse en fase líquida a 35 atmósferas, y a 70-80°C, sobre un catalizador de níquel Raney, se obtiene 2-metil-2:4-pentanedil o hexilén glicol, que es un 1:3-glicol y se usa como disolvente, para la producción de ésteres plastificantes y en la fabricación de la tinta de imprimir.



La deshidratación en fase líquida del glicol a 120°C - con HCl, o iodo, da una mezcla de 1:3 y 1:1-dimetil-1:3 butadieno, que son componentes importantes de todos los cauchos sintéticos obtenidos de dienos.

Si el diacetón alcohol se calienta con ácidos débiles, se elimina una molécula de agua y se obtiene óxido de mesitilo, que se usa como disolvente del cloruro de polivinilo y de los copolímeros de vinilo, aunque es mucho más importante como producto intermedio para la obtención de cetonas y alcoholes saturados. Una hidrogenación suave da metil-isobutilcetona, que es un disolvente importante en la industria de pinturas y lacas. La hidrogenación a fondo origina metil-isobutilcarbinol, que es otro disolvente alcohólico importante de punto de ebullición medio. Se utiliza como agente espumante en los procesos de flotación en aceite y es un producto intermedio en la fabricación de xantatos y en la producción de ésteres orgánicos, tales como el acetato de metilo y amilo.



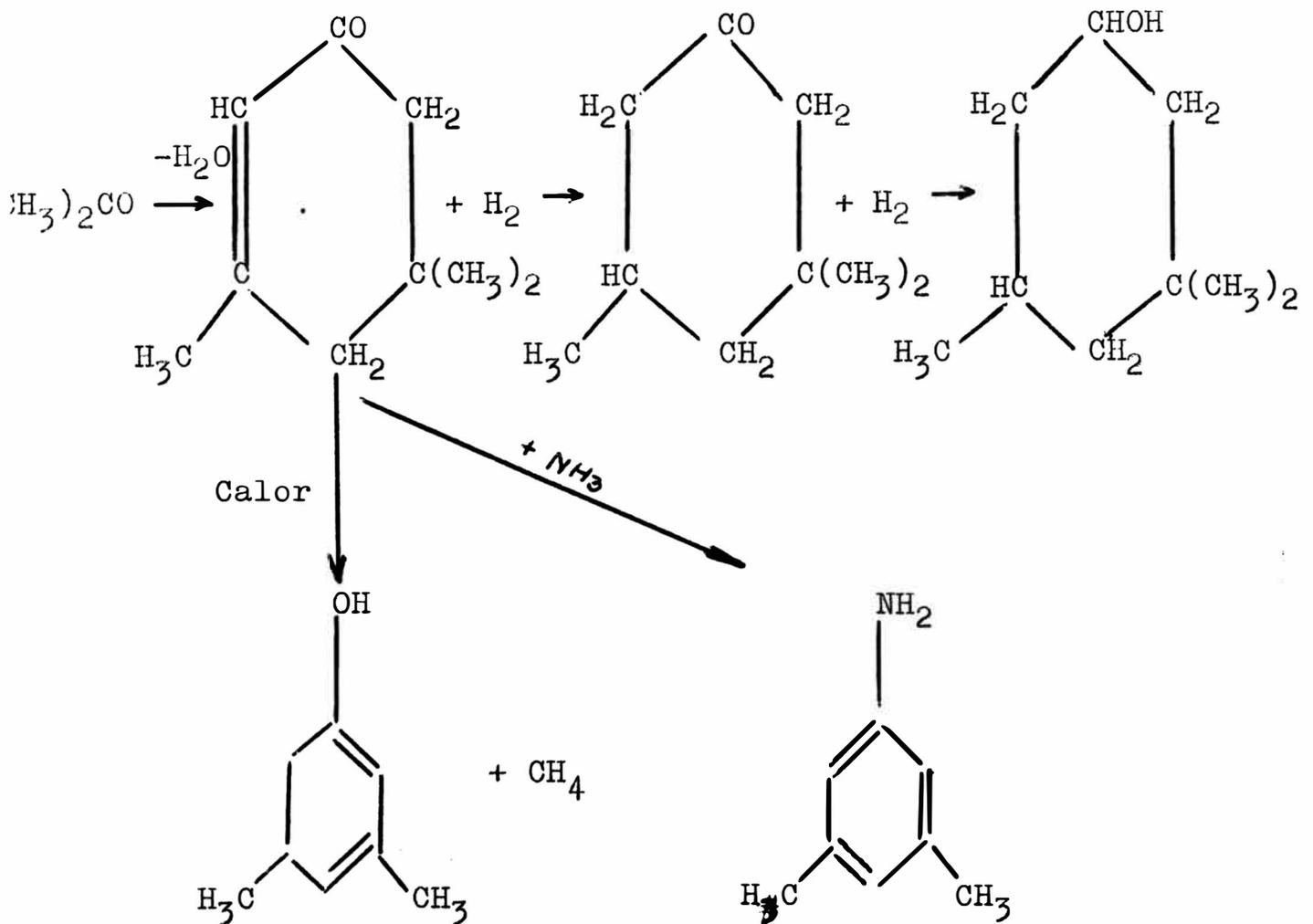
Por pirolisis, el óxido de mesitilo da isobutileno y aceteno. El ceteno es una sustancia muy reactiva que origina acetil derivados con la mayor parte de los compuestos que contienen un átomo de hidrógeno reemplazable.

La condensación alcalina de tres moléculas de acetona da la cetona cíclica isoforona, además de su isómero de cadena abierta, la forona. La isoforona puede prepararse calentando acetona en fase líquida en presencia de alcóxidos de sodio o amidas de sodio, como catalizador. Hierve a 215°C y es un disolvente útil para las resinas de vinilo y para las pinturas. Por hidrogenación da 3:3:5-trimetil-ciclohexanona, y una hidrogenación ulterior produce el correspondiente alcohol 3:3:5-trimetil-ciclohexanol. Este se utiliza como sustituto del mentol y del alcanfor, y como fluido para los frenos hidráulicos y en la fabricación de jabones para jetidos.

Por pirolisis a 670°C la isoforona da 1:3:5-xilenol. Si la isoforona reacciona en fase vapor con amoníaco en presencia de alúmina y un catalizador de deshidratación se obtiene 1:3:5-xilideno (véase en la página siguiente).

La condensación ácida de tres moléculas de acetona da forona y no isoforona. Por hidrogenación suave la forona origina di-isobutil cetona, y por hidrogenación a fondo di-isobutilcarbinol; éste tiene un punto de ebullición de 179°C y se puede utilizar como disolvente. Bajo condiciones intensas, tal como ocurre en presencia de ácido sulfúrico concentrado, se condensan tres moléculas de acetona para dar mesitileno ,

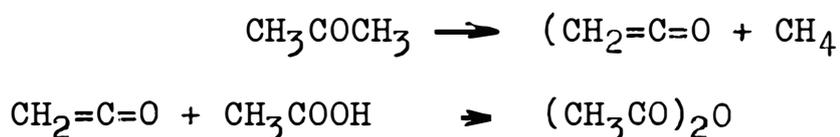
1:3:5-trimetil benceno. La acetona puede también reaccionar con los aldehídos para dar una condensación aldólica mezcla; por ejemplo, el formadehído se condensará con la acetona para dar 3-cetobutil alcohol, que pierde agua muy fácilmente - con producción de metil-vinil-cetona.



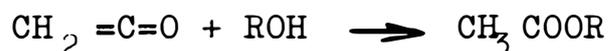
También puede producirse ceto alcoholes más elevados; con el 1-etil-hexaldehído la acetona da el correspondiente ceto alcohol, que puede deshidratarse e hidrogenarse en una sola etapa para dar 5-etil-2-nonanol, el cual se vende en el mercado como undecanol. Este ceto alcohol superior es importante para la preparación de alcoholes secundarios de largas cadenas ramificadas que se utilizan como productos intermedios en la fabricación de materiales tensoactivos, agentes antiespumantes y detergentes.

El amoníaco reacciona con la acetona con producción de diacetonamina y triacetonamina, ambos importantes productos intermedios en la producción de compuestos farmacéuticos.

La proólisis de la acetona da metano y cetano, que como hemos mencionado anteriormente es un valioso producto. La pirolisis tiene que ser llevada a cabo a temperaturas superiores a los 500°C. El uso principal del ceteno es la fabricación del anhídrido acético, que se obtiene de la reacción del ceteno con el ácido acético:



A partir del cetano pueden también producirse ésteres del ácido acético, por reacción con el alcohol correspondiente.



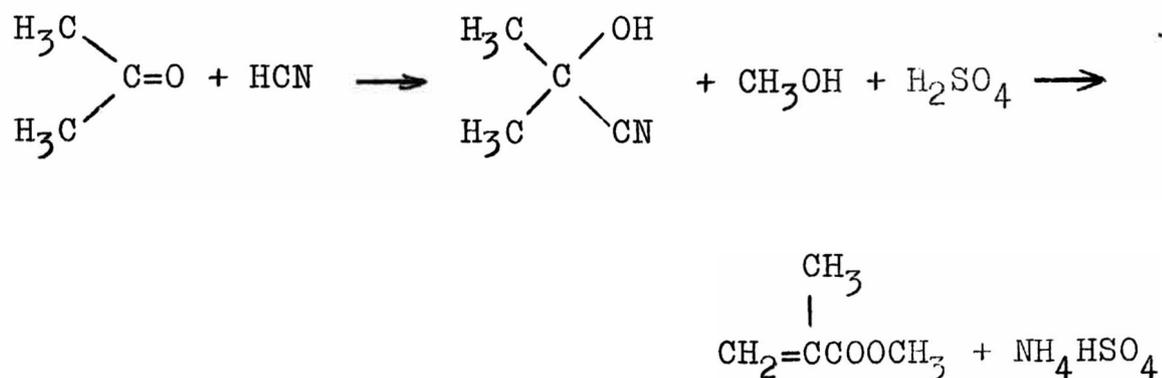
A partir del cetano pueden también producirse ésteres del ácido acético, por reacción con el alcohol correspondiente.



El ceteno se polimeriza fácilmente para dar diceteno, que es un importante producto promedio en la fabricación de tintes y pigmentos.

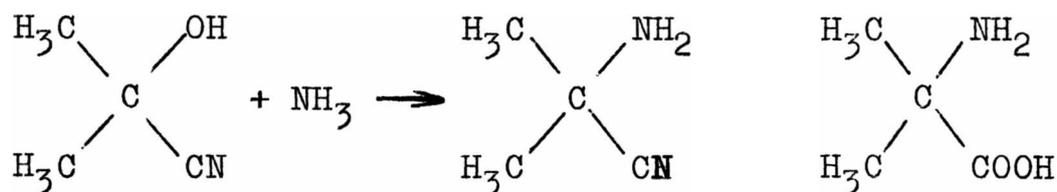
La pirolisis de la acetona a 700°C conduce a la producción de 2:5-dimetil-furano; éste se hidroliza fácilmente, dando acetnil acetona, que es la más sencilla de las 1:4-dicetonas. Es completamente miscible con el agua y constituye un disolvente muy útil para el acetato de celulosa y otros polímeros.

Con cianuro de hidrógeno la acetona da acetón cianhidrina. Por hidrólisis, deshidratación y esterificación con alcoholes en presencia de ácido sulfúrico da ésteres del ácido metacrílico. Este proceso fué utilizado en Alemania para la fabricación del metacrilato de metilo.



Todos estos ésteres son valiosos monómeros para la polimerización. El mismo ácido metacrílico puede prepararse por hidrólisis de la acetón cianhidrina.

Si la cianhidrina reacciona con amoníaco o con aminas primarias y secundarias se producen amino nitrilos, que pueden hidrolizarse, dando los correspondientes aminoácidos, los cuales se utilizan como productos intermedios en la fabricación de compuestos de interés farmacéutico.



La acetona puede reducirse hasta alcohol isopropílico; pero, bajo condiciones especiales y en presencia de magnesio e hidrógeno, se combinan dos moléculas para dar el pinacol. Este, por deshidratación, pierde dos moléculas de agua y se obtiene el 2:3-dimetil-1:3-butadieno, que es el caucho metílico que se producía en Alemania durante la última Guerra Mundial.

CETONAS SUPERIORES

El alcohol butílico secundario da por deshidrogenación metil-etil-cetona, y de forma semejante los alcoholes C₅ y C₆ originan mezclas de las correspondientes cetonas. Estas -

cetonas superiores son muy útiles como disolventes; se obtienen como subproductos de la síntesis Hydrocol de compuestos del petróleo de elevado octanaje, a partir de monóxido de carbono e hidrógeno, y también como subproducto de la síntesis OXO.

La metil-etil-cetona es un disolvente industrial muy importante. Se utiliza no sólo como disolvente general, sino que también encuentra aplicación especial en el desparafinado con disolventes de los aceites lubricantes. Por pirólisis da metil cetano, que se utiliza como producto intermedio en la obtención del anhídrido propiónico.

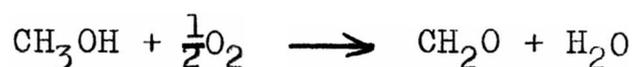


Con el formaldehído, la metil-etil-cetona da monometilol y demetilol derivados. El mono derivado se deshidrata muy fácilmente para dar metil-isopropenil-cetona.

ALDEHIDOS Y SUS DERIVADOS

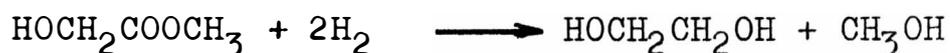
FORMALDEHIDO

El formaldehído se fabrica por oxidación en fase vapor de las parafinas. También puede prepararse por oxidación catalítica con aire del alcohol metílico, haciendo pasar éste, al estado de vapor, sobre un catalizador de plata o cobre.



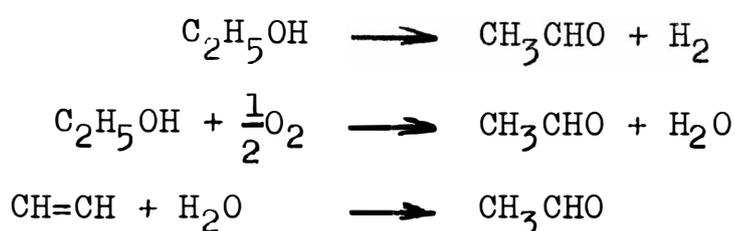
El formaldehído se utiliza en muchas industrias; juega un importante papel en la fabricación de las resinas fenólicas, urea, melaminas, tejidos, drogas y cuero.

El formaldehído reacciona con el monóxido de carbono - para formar ácido glicólico, y si éste se esterifica con alcohol metílico se produce el glicolato de metilo, que se deshidrogena en fase vapor dando etilén glicol. Este proceso ha sido utilizado en los Estados Unidos para la fabricación de dicho glicol.

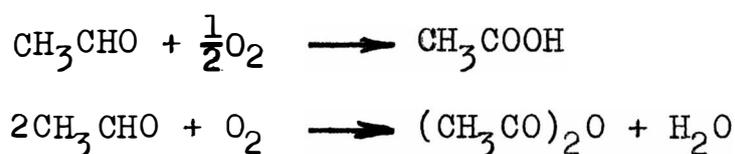


ACETALDEHIDO

El acetaldehído puede fabricarse tanto por deshidrogenación del alcohol etílico como por su oxidación con aire sobre un catalizador metálico. También puede obtenerse por hidratación del acetileno en presencia del ácido sulfúrico, usándose sulfato mercúrico como catalizador.



El acetaldehído es el punto de partida para la fabricación de una amplia gama de productos químicos alifáticos, incluyendo ácidos, ésteres, aldehídos superiores y alcoles superiores. Por oxidación con aire u oxígeno da ácido acético y anhídrido acético, que puede esterificarse para dar acetato de etilo.

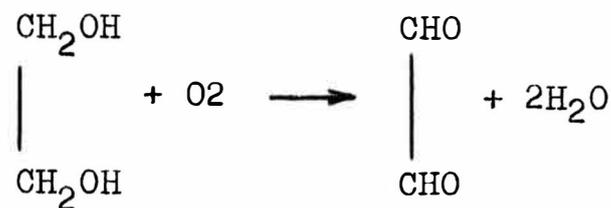


Cuando dos moléculas de acetaldehído sufren una condensación aldólica, el producto que se obtiene, por deshidratación da crotonaldehído, que puede hidrogenarse hasta n-butil alcohol. Tres moléculas de acetaldehído se condensan dando el trímero cíclico, paraldehído. Este se utiliza como soporífero y en la fabricación de resinas y gomas.

La condensación aldólica se aplica ampliamente en estos procesos. Los aldehídos superiores pueden obtenerse por medio de ella a partir de los inferiores. Estos aldehídos superiores pueden también obtenerse por medio del proceso OXO.

GLIOXUAL

El glioxual es el más sencillo de los dialdehídos saturados. Se fabrica hoy en los Estados Unidos por oxidación en fase vapor del etilén glicol. Este, en presencia de un exceso de aire, pasa sobre un catalizador de cobre a una temperatura de 250-300°C.



Con dos grupos aldehídos adyacentes, el glioxal es muy reactivo y es un producto intermedio muy útil. Actualmente, su principal empleo es el de estabilizador para el rayón en el proceso "Sanforset".

ALDEHIDOS NO SATURADOS

El aldehído no saturado más importante es la acroleína. Puede producirse por deshidratación de la glicerina, por condensación del acetaldehído y el formaldehído, por oxidación del alcohol alílico, por pirolisis del dialil éter y por oxidación directa del propileno. Este último está aplicándose -

hoy en escala industrial por la Shell Development Co. en América.

La acroleína es un producto químico que ahora está llegando a ser disponible en escala comercial y sus aplicaciones no se han explotado todavía totalmente; sin embargo, con un grupo aldehído adyacente a un doble enlace es, sin duda, un reactivo químico muy activo y será un producto intermedio muy importante.

El único aldehído no saturado que encuentra aplicación, aparte de la acroleína, es el crotonaldehído, que se fabrica a partir del acetaldehído. También se utiliza como producto químico intermedio.

ACIDOS Y SUS DERIVADOS

Los ácidos se obtienen por oxidación de las parafinas, los aldehídos o las cetonas. También pueden producirse por reacción de las olefinas con monóxido de carbono y vapor de agua, o por reacción de los alcoholes y el monóxido de carbono. También se obtiene como subproductos en el proceso Hydrocol.

ACIDO FORMICO

El ácido fórmico se fabrica por acidificación de los formiatos alcalinos que se producen por reacción entre los hidróxidos alcalinos y el monóxido de carbono. El ácido fórmico se obtiene también por la acción directa del vapor de agua sobre el monóxido de carbono a altas presiones y temperaturas, en presencia de catalizadores ácidos.

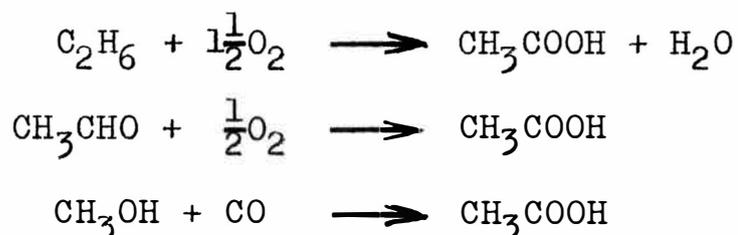


También se obtiene como subproducto en la oxidación directa de las parafinas.

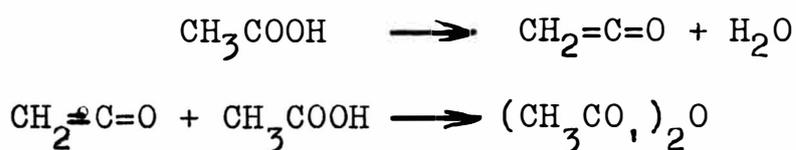
El ácido fórmico se emplea para la coagulación del caucho natural, y encuentra muchas aplicaciones como producto intermedio en la fabricación de ésteres de los ácidos oxálico y fórmico.

ACIDO ACETICO Y ANHIDRIDO ACETICO

El ácido acético es muy importante; se emplea mucho como disolvente y es de gran valor en la fabricación del acetato de celulosa y de los ésteres acéticos. Se obtiene por oxidación directa con aire de las parafinas, por oxidación del acetaldehído y por reacción entre el alcohol metílico y el monóxido de carbono; también es un subproducto del proceso Hydrocol.



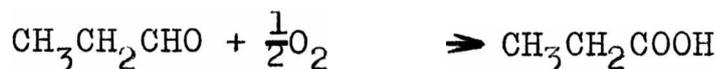
El anhídrido acético se produce partiendo del ácido acético por pirolisis de éste, en presencia de un catalizador, formándose así el ceteno, que reacciona con el exceso de ácido acético dando anhídrido. También puede obtenerse por pirolisis de la acetona, formándose ceteno y ácido acético que se combinan para dar el anhídrido acético.



ACIDO PROPIONICO

El ácido propiónico se obtiene por la oxidación del propionaldehído, por la oxidación del n-butano y por la oxida--

ción de las parafinas más bajas.



El ácido propiónico se obtiene por pirolisis de la metil-etil-cetona; primeramente aparecen metil ceteno y ácido acético, que reaccionan entre sí para dar una mezcla de anhídridos acético y propiónico. Estos se preparan luego por destilación.

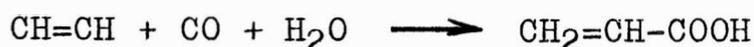
El ácido propiónico se usa en la fabricación de disolventes y ésteres tales como el propionato de celulosa. El propionato cálcico se utiliza como preservador de los alimentos.

ACIDOS SUPERIORES

Los ácidos superiores pueden prepararse por oxidación de la parafina con aire o dióxido de nitrógeno, o por oxidación de los aldehídos superiores que, a su vez, se preparan por sucesivas condensaciones aldólicas de acetaldehído. Se utilizan como desecantes, agentes emulsionantes y plastificantes. La condensación de los ácidos C₁₁ y C₁₂ con la glicerina da una grasa sintética natural. Durante la segunda Guerra Mundial se obtuvo mantequilla en Alemania por este procedimiento.

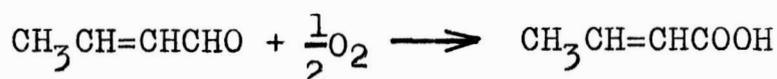
ACIDOS NO SATURADOS

El ácido no saturado más sencillo es el acrílico. Se obtiene de la etilén cianhidrina, o del acetileno por reacción con monóxido de carbono y agua.



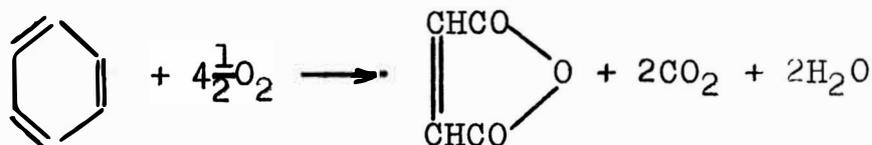
El ácido se polimeriza fácilmente, pero su aplicación principal es la producción de ésteres.

El ácido crotónico se obtiene por oxidación en fase liquida del crotonaldehído con oxígeno, en presencia de un catalizador.



Se utiliza como producto químico intermedio en la manufactura de resinas.

El ácido policarboxílico o no saturado más importante es el maleico. El anhídrido maleico se obtiene por oxidación catalítica con aire del benceno en fase vapor, utilizándose como catalizador el pentóxido de vanadio; también se obtiene por oxidación catalítica con aire en fase vapor del n-butileno, y por último, por oxidación del crotonaldehído.



Es un elemento importante en la fabricación de resinas y también se emplea para la preparación de aceites secantes y algunos detergentes.

ESTERES

Los ésteres se obtienen generalmente por reacción entre el alcohol y el ácido en presencia de un catalizador ácido, tal como el sulfúrico.



También pueden obtenerse por reacción entre el anhídrido del ácido y el alcohol. Este método se utiliza para la fabricación del acetato de celulosa y otros ésteres de celulosa, tratándose ésta con el correspondiente anhídrido de ácido.

Los ésteres pueden también obtenerse por esterificación directa de las olefinas; sin embargo, este método no se usa en la práctica porque los rendimientos son muy pobres.

Los ésteres se utilizan mucho como disolventes en las industrias de pinturas, plásticos y otras. También se emplean en la síntesis química.

Los ésteres no saturados se producen por reacción entre el alcohol y el ácido correspondiente. El doble enlace debe encontrarse presente ya en uno de los componentes de partida. Los más importantes de estos ésteres no saturados son los és-

terres de vinilo, que pueden fabricarse por reacción entre el acetileno y ácido correspondiente.

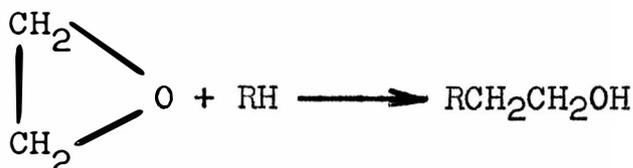


El acetato de vinilo es un monómero importante y constituye un producto intermedio para la obtención de acetato de polivinilo, alcohol y polivinílico y copolímeros de acetato de vinilo-cloruro de vinilo. Los ésteres de los alcoholes alílico y metálico se utilizan en la preparación de polímeros elevados para resinas.

OXIDOS DE OLEFINAS Y SUS DERIVADOS

OXIDO DE ETILENO

El óxido de etileno se puede producir por oxidación directa con aire del etileno o por eliminación del HCl de la etilén clorhidrina, que se produce, a su vez, por tratamiento del etileno con ácido hipocloroso. Se utiliza ampliamente como fumigante, especialmente para el tratamiento de las materias alimenticias; sin embargo, su principal consumo es como producto intermedio para la obtención, primero, de 2-hidroxietil derivados y, después, para la producción de polímeros, tales como el polietilén glicol.



Con agua, el óxido de etileno da un producto muy importante - el etilén glicol. Este también puede obtenerse por saponificación de una solución acuosa de etilén clorhidrina. El principal consumo del etilén glicol es como anticongelante; sin embargo, se emplea también como producto químico intermedio y se usa para la preparación de ésteres inorgánicos y orgánicos; por ejemplo, el dinitrato es un explosivo importante y constituye uno de los ingredientes de las dinamitas de baja congelación.

El etilén glicol reacciona con los aldehídos y cetonas - para dar acetales y cetales cíclicos. El dioxolano y el 2-metil dioxolano, que se producen por reacción del etilén glicol con el formaldehído y acetaldehído, son disolventes disponibles en el comercio que se utiliza para disolver ésteres como el acetato de celulosa.

El etilén glicol reacciona con los ácidos polibásicos para dar poliésteres de elevado peso molecular. El poliéster formado por la reacción entre el etilén glicol y el ácido tereftálico constituye la base de una nueva fibra sintética británica, el "Teryleno". Con los ácidos grasos polimerizables el etilén glicol da Norepol, un sustituto del caucho que se dice que tiene mejores cualidades que éste.

La oxidación en fase vapor del etilén glicol conduce a la producción del glioxal, que fué estudiado anteriormente.

El dietilén glicol se obtiene como subproducto de la fabricación del etilén glicol, por hidratación del óxido de etileno. Se utiliza como disolvente, como fluido para frenos hidráulicos, como agente reblandecedor en la industria textil, para el secado de gases y en las industrias de tintorería e impresión. El dinitrato es un explosivo industrial.

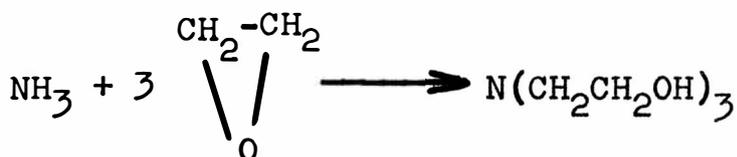
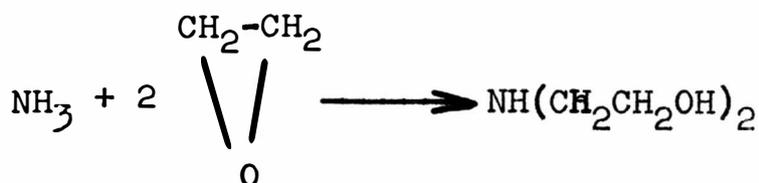
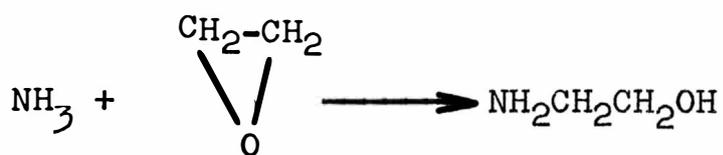
El trietilén glicol, que también se obtiene como subproducto en la fabricación del etilén glicol, se utiliza como disolvente y en la preparación de fluidos para frenos hidráulicos. También encuentra aplicación como plastificante y en la esterilización química del aire.

Los polietilén glicoles son sólidos parafinosos que se utilizan como base para ungüentos y en fabricación de cremas para las manos. También se han utilizado como lubricantes.

Los monoésteres del etilén glicol y dietileén glicol son disolventes importantes en la fabricación de las pinturas.

La condensación de alcoholes grasos de cadena larga con diez o catorce moléculas de etilén glicol da productos que pueden utilizarse como detergentes; sin embargo, los detergentes más importantes se obtienen a partir de los alquilfenil-ésteres de los polímeros elevados del etilén glicol. Estos detergentes basados en el etilén glicol han sido desarrollados por la I.G. en Alemania .

La reacción del óxido de etileno con el amoníaco da tres etanolaminas.

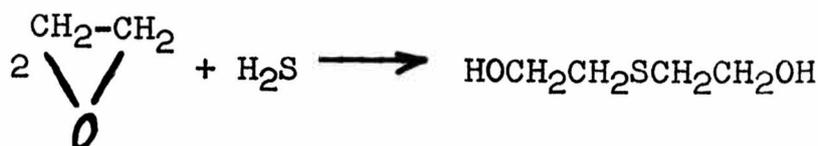
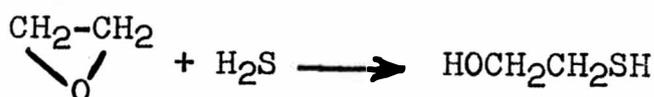


La monoetanolamina se utiliza como disolvente y para la eliminación del H_2S y CO_2 de los gases, en el proceso Girbotol. También se usa como producto intermedio para la síntesis de detergentes y en la fabricación del explosivo 2-nitraminoetil nitrato. Con disulfuro de carbono da mercaptotiazolina, que se utiliza como acelerador para la vulcanización del caucho.

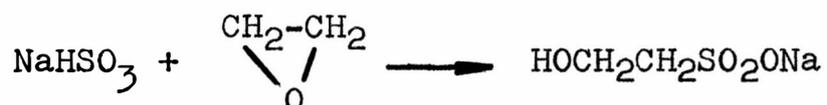
La dietanolamina se usa también como disolvente y para la eliminación del H_2S de los gases. Por deshidratación con ácido sulfúrico da morfolina, que se utiliza como disolvente y como inhibidor de la corrosión. También se utiliza como intermedio en la fabricación de productos farmacéuticos y de cauchos sintéticos.

La trietanolamina se utiliza como inhibidor de la corrosión, y sus sales, con los ácidos grasos de cadena larga, se utilizan como agentes emulsionantes y para la producción de jabones especiales.

Con sulfuro de hidrógeno, el óxido de etileno da monotilén glicol y tiodiglicol. Este se utiliza como disolvente en los procesos de impresión y como intermedio en la fabricación del gas mostaza.



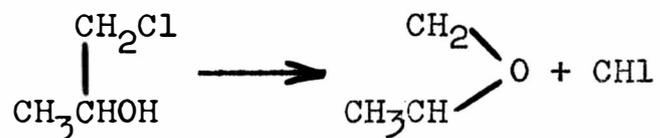
Con bisulfito sódico, el óxido de etileno da isotinato sódico (2-hidroxietil sulfonato sódico), cuyos ésteres se utilizan como detergentes.



Con cianuro de hidrógeno, el óxido de etileno da etilén cianhidrina, y ésta, por deshidratación en presencia de un catalizador ácido, da acrilonitrilo. La cianhidrina puede ser deshidratada, hidrolizada y esterificada para dar ácido acrílico o los acrilatos, que constituyen productos intermedios para la producción de polímeros y copolímeros.

OXIDO DE PROPILENO

El óxido de propileno se obtiene por eliminación de la propilén clorhidrina.



El óxido de propileno se utiliza como fumigante, y sus derivados son muy semejantes a los del óxido de etileno. El propilén se obtiene fácilmente por hidratación del óxido, pero a diferencia del etilén glicol no es tóxico y por esto se aplica en algunos casos en que no es posible utilizar éste.

Forma ésteres que son plásticos semejantes al caucho, mientras que los correspondientes productos del etilén glicol son rígidos. La presencia de un grupo metilo extra baja aparentemente el punto de reblandecimiento por debajo de la temperatura ambiente. En los Estados Unidos se fabrican productos basados en estos ésteres del etilén glicol, especialmente cauchos sintéticos.

Con los alcoholes, el óxido de propileno da éteres del propilén glicol, que constituyen aceites lubricantes insolubles en agua y con alto índice de viscosidad. La condensación de los alcoholes con una mezcla de óxidos de etileno y propileno da aceites lubricantes que tienen también altos índices de viscosidad, pero que son solubles en agua. Algunos de los productos de esta reacción se pretende que constituyen buenos fluidos para frenos hidráulicos.

La hidrogenación catalítica del óxido de propileno origina alcohol propílico normal, lo cual es un buen método para la fabricación del alcohol normal del propileno.

COMPUESTOS NITROGENADOS

NITROPARAFINAS

Las nitroparafinas forman una importante clase de compuestos que han llegado a tener gran valor como compuestos químicos intermedios, pues son un medio excelente de introducir el grupo nitro en una molécula orgánica.

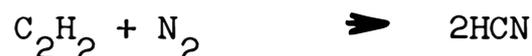
Se obtienen por reacción en fase vapor de las parafinas, en exceso, y el ácido nítrico, a temperaturas que van desde 250 a 600°C. La reacción puede realizarse a presión atmosférica o a presiones superiores a 10 atmósferas. La reacción general es:



Tanto las reacciones de nitración como de oxidación, se verifican simultáneamente, pero los rendimientos en nitrohidrocarburos son un 90% más altos. El metano da nitrometano y el etano una mezcla de 27% de nitrometano y 73% de nitroetano. El propano da nitrometano, nitroetano y 1- y 2-nitropropano. El propano se utiliza como materia prima para la fabricación de nitroparafinas por la Commercial Solvents Corporation of America. El campo de aplicación de estos disolventes está ahora desarrollándose y promete ser amplio.

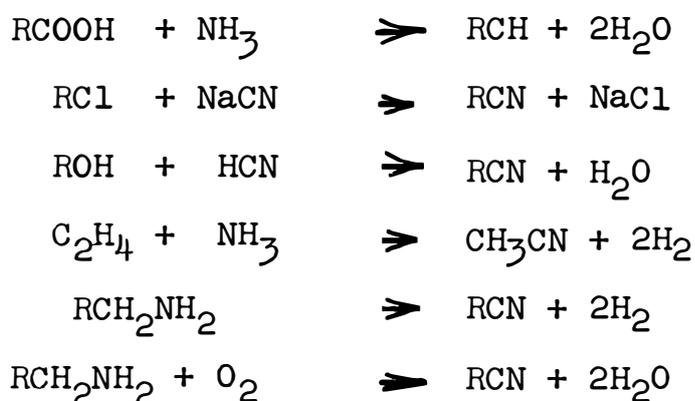
NITRILOS

El cianuro de hidrógeno se fabrica comercialmente por reacción de los hidrocarburos con nitrógeno o amoníaco. El metano o el acetileno reaccionan a temperaturas de unos 1000°C. También puede obtenerse el cianuro de hidrógeno por reacción del carbón con amoníaco.



Este producto se utiliza para fumigación, pero su principal aplicación es la fabricación de productos químicos orgánicos sintéticos y nitrilos tales como el acril nitrilo y la acetón cianhidrina.

Los nitrilos saturados pueden obtenerse de los ácidos correspondientes por reacción con el amoníaco. También pueden prepararse por la acción de los cianuros alcalinos sobre los clorocompuestos, por tratamiento de algunos hidroxicompuestos con cianuro de hidrógeno, por reacción de los hidrocarburos no saturados con amoníaco y por deshidrogenación u oxidación de la amina correspondiente.



La aplicación principal de los nitrilos saturados es la síntesis de las aminas, que se producen por hidrogenación del nitrilo, o la fabricación de ácidos que se obtienen por su hidrólisis. Estas reacciones son reversibles.

Los nitrilos sustituidos pueden prepararse a partir de los hidrocarburos sustituidos, o por adición del cianuro de hidrógeno a una molécula reactiva, tal como un aldehído, una cetona o un epóxido; éste da el correspondiente hidróxinitrilo.

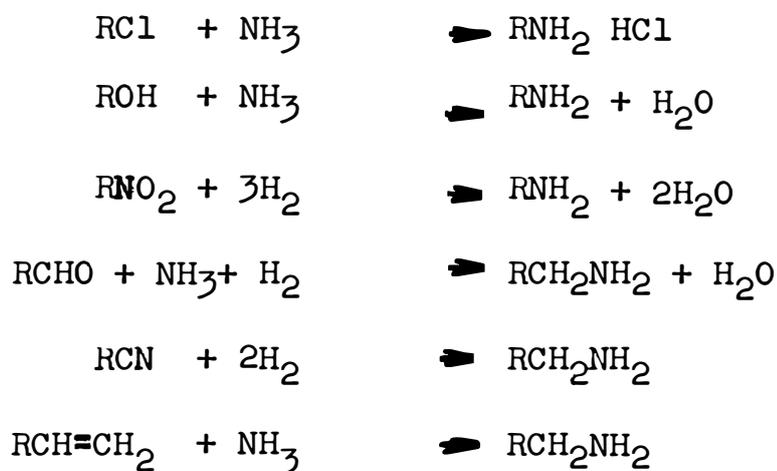
De los nitrilos no saturados el más importante es el acril nitrilo, que se obtiene por la deshidratación de la etilén cianhidrina, o del acetileno y el cianuro de hidrógeno. Es muy importante como componente de copolímeros.

Los copolímeros del butadieno y el acril nitrilo constituyen la base de los cauchos sintéticos resistentes al aceite, conocidos como Bunan y Perbunan. El neopreno es un copolímero del 2-clorobutadieno y el acril nitrilo. El copolímero del acril nitrilo y el cloruro de vinilo se vende bajo el

nombre de Vinyon, que se utiliza para la fabricación de fibras sintéticas.

AMINAS

Las aminas pueden producirse por reacción entre los cloruros de alquilo y amoníaco, por reacción de los óxidos de olefinas con amoníaco, por reducción de las nitroparafinas, por reacción de los alcoholes con el amoníaco, por aminación reductiva de los aldehídos y cetonas, por reducción de los nitrilos y por reacción entre los hidrocarburos no saturados y el amoníaco.



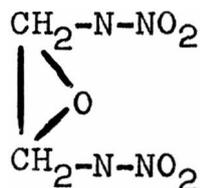
Las aminas se utilizan mucho como productos intermedios. Las alquil-aminas primarias se emplean en la fabricación de algunos detergentes. La metil amina se usa en la fabricación del absorbente de gas alkacid y en la producción de colorantes. La n-butil amina se utiliza también para la fabricación de colorantes y encuentra aplicación co-

mo agente de flotación, como inhibidor de corrosión y como constituyente de algunos insecticidas.

Las alquilamidas con el disulfuro se utilizan en la fabricación de cauchos sintéticos por reacción con el disulfuro de carbono. La dietil amina es un componente de los antimaláricos Mepacrine y Pamaquin, y también se utiliza en otros productos farmacéuticos.

Las alquilaminas terciarias se emplean en la preparación de detergentes catiónicos.

De las poliaminas, la etilen-diamina se utiliza como disolvente para aceites, grasas y parafinas. También se utiliza como base del nuevo explosivo Halcite, que es una dinitramina de la etilén urea, cuya fórmula es:



La diaril amina se utiliza también en la fabricación de una gran variedad de detergentes.

Las poliaminas superiores se utilizan en el campo de las piamidas. Quizá la más importante de las poliaminas sea la hexametilén diamina, que constituye la mitad de la molécula del nylon. Este se obtiene por deshidratación de la sal que se produce en la reacción, en proporciones equimoleculares, de la hexametilenodiamina y el ácido adípico.

AROMATICOS

Uno de los más importantes logros de la industria petroquímica es la producción de aromáticos. En los Estados Unidos, en la preguerra, el consumo de tolueno fué de 70 000 toneladas por año, que se obtuvieron totalmente de la industria del carbón. En 1944 la producción había alcanzado las 435,000 toneladas, de las que 310,000 se obtenían del petróleo. La producción de estireno y etil benceno, que se emplean en la fabricación del caucho sintético GR-S, llegó a las 150,000 toneladas.

Los métodos principales de obtención de aromáticos a partir del petróleo son: separación directa de las fracciones del crudo ricas en ellos, deshidrogenación de los naftenos C_6 , ciclación de las parafinas C_6 y más pesadas, estructuración de las moléculas aromáticas a partir de hidrocarburos C_1 a C_4 , escisión y ciclación de parafinas superiores (cracking bajo condiciones de aromatización) y alquilación de los aromáticos inferiores con olefinas.

Probablemente, el método más importante sea la separación directa por extracción del crudo. Este puede contener desde 0 hasta 2% de tolueno, pero ^{el} contenido normal es inferior al 0,5%. Sin embargo, algunos crudos, tales como los de Borneo, son muy ricos en aromáticos.

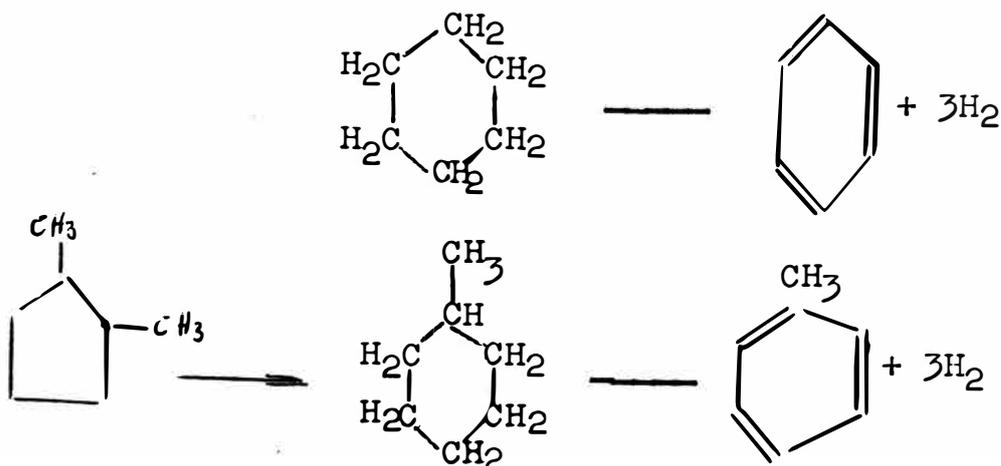
Los productos de cracking del petróleo contiene

15-30% de aromáticos. La fracción que hierve entre 80 y 110°C es una fuente valiosa de benceno y tolueno. No es posible separar los aromáticos más pesados partiendo del crudo, debido a la proximidad entre su punto de ebullición y el de otros constituyentes, con excepción del o-xileno, que puede separarse de la fracción C₈, y el cumeno, que puede obtenerse de la fracción C₉. El o-xileno se fabrica hoy - partiendo del petróleo y se usa en lugar del naftaleno en la preparación del anhídrido ftálico, que se produce por la oxidación catalítica del xileno en fase vapor, sobre un catalizador de pentóxido de vanadio. Se ha sugerido que el p-xileno sirve como materia prima para la fabricación del ácido tereftálico.

En el proceso de separación de los aromáticos - se producen un concentrado por destilación fraccionada. Los distintos aromáticos se separan luego por destilación azeotrópica o extractiva. También puede utilizarse la extracción con disolventes tales como el dióxido de azufre, nitrobenceno o furfural. El método más satisfactorio de separación del tolueno es la destilación azeotrópica, empleándose la metil-etil-cetona y el agua para formar la mezcla con aquel. Estos productos forman un azeótropo con las parafinas y naftenos, que se extraen como producto de cabeza, obteniéndose tolueno como producto de fondo. La metil-etil-cetona se extrae por lavado del producto de cabeza, se concentra y se recircula.- La destilación extractiva emplea furfural o fenol como medio de extracción.

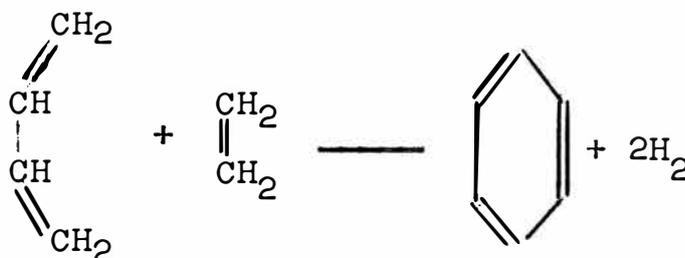
La deshidrogenación de los naftenos C_6 se verifica por el proceso Hydroforming; en este proceso las fracciones del petr'oleo con punto de ebullición comprendido entre 70 y -- 200°C se deshidrogenan a temperaturas de 480 a 550°C y preresiones que var'ian desde 3 a 25 at. normalmente 16 at. La deshidrogenación se verifica en presencia de catalizadores y gases que contienen hidrógeno. La presencia de este gas es muy importante y su presión parcial se mantiene en tre 40-90%. El hidrógeno producido en la reacción se extrae del sistema, recirculándose la mayor parte del mismo. El catalizador utilizado es el trióxido de molibdeno sobre alúmina activada.

Los ciclohexanos dan el aromático correspondiente, benceno. Los alquil ciclopentanos se isomerizan para dar ciclohexanos y éstos originan a su vez el correspondiente aromático. El dimetil ciclopentano se isomeriza a metil ciclohexano, que se deshidrogena dando tolueno. De los productos de la reacción se forman un concentrado por destilación, y el tolueno se aísla por destilación azeotrópica selectiva utilizando metil-etil-cetona y agua, como hemos dicho anteriormente.



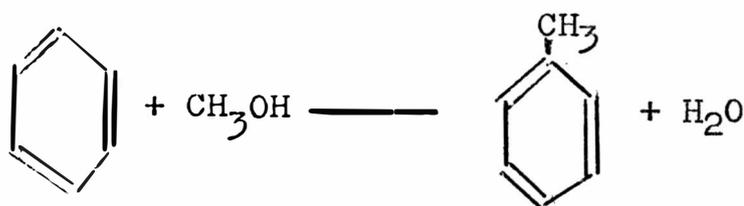
La cicloación y aromátización de las parafinas normales requiere el uso de un catalizador. El normalmente empleado es el óxido crómico sobre alúmina activada, con trazas de óxidos de cerio y potasio como promotores. La reacción se verifica en el mágen de temperaturas que va desde 450 a 550°C y la presión atmosférica. Por este proceso el n-hexano da a 490°C, una conversión a tolueno del 80-90%.

Los datos sobre estabilidad termodinámica demuestran que en el cracking por encima de los 430°C los aromáticos son más estables que las parafinas; por esto, en el cracking de éstas a elevada temperatura se producen aromáticos. Se cree que estos provienen de la reacción del butadieno con las olefinas. El etileno y el butadieno dan benceno:

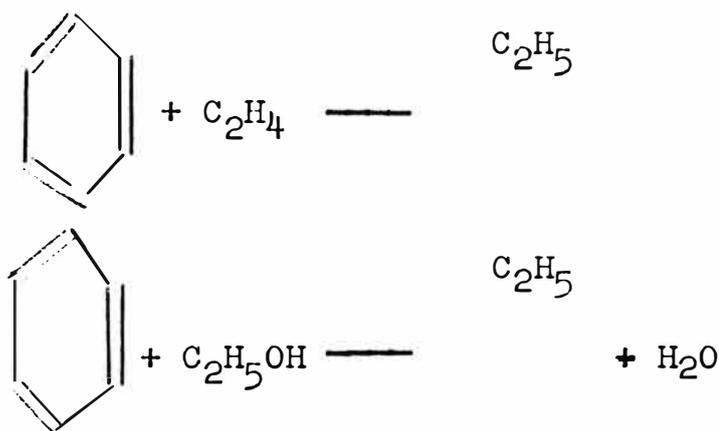


El etil benceno, estireno y cumeno (isopropil benceno) se producen por alquilación de los aromáticos inferiores con olefinas. La alquilación directa del benceno con alcohol metílico conduce a la producción de tolueno. La reacción transcurre a 340-380°C y a una presión de 35 at, utilizándose una relación de 4 moles de benceno por 1 mol de alcohol. Se emplea un catalizador de cinc-ácido forfórico.

Este proceso se usó en Alemania durante la segunda Guerra - Mundial para la producción de tolueno.



El etil benceno se produce por condensación del etileno y el benceno, con cloruro de aluminio como catalizador. También puede producirse por alquilación directa de benceno con alcohol etílico en fase vapor

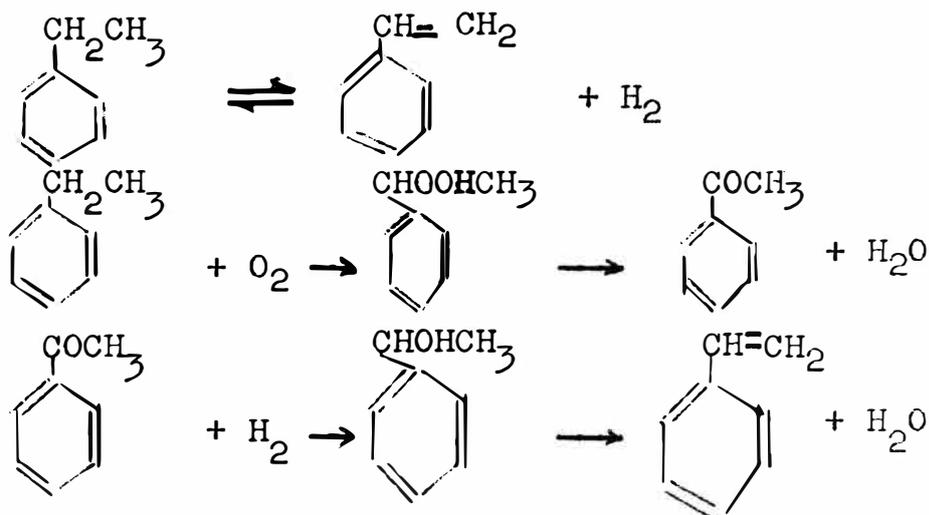


El etil benceno se utiliza en la fabricación del estireno, que es muy importante para la producción del caucho sintético. El copolímero butadieno-estireno constituye la importante goma sintética GR-S, que se usó en América durante - la segunda Guerra Mundial y que en Alemania se conocía como Buna-S. El estireno se utiliza también en la fabricación del poliestireno, que encuentra aplicación en la industria eléctrica y en el comercio de pinturas. El estireno se produce del etil benceno por deshidrogenación catalítica, o por

oxidación seguida de hidrogenación y deshidratación.

La condensación del propileno y el benceno da isopropil benceno o cumeno. La reacción transcurre muy suavemente a temperaturas de 200°C y 25 at, de presión. El cumeno es un componente del combustible de aviación y también materia base para la producción de fenol sintético.

Los alquil bencenos de cadena larga se utilizan como intermedios en la fabricación de detergentes. Se obtiene por alquilación del hidrocarburo aromático con la correspondiente olefina, o con el cloruro de alquilo, empleando una condensación de Friedel-Crafts. El propileno tetramero (dodeceno) y el benceno dan dodecilbenceno por condensación en presencia de ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico anhidro como catalizador. Por monosulfonación con ácido sulfúrico da un detergente muy importante.



La oxidación de los aromáticos da los ácidos y anhídridos de ácido correspondientes. El anhídrido maleico puede producirse por oxidación catalítica con aire del benceno. El anhídrido ftálico se obtiene por oxidación del naftaleno, y

el ácido benzoico por oxidación directa del tolueno o por oxidación del naftaleno a anhídrido ftálico y descarboxilación del ácido dicarboxílico.

NAFTENOS Y ACIDOS NAFTENICOS

Los naftenos son cicloparafinas saturadas. En el crudo sólo hay presentes los ciclopentanos y ciclohexanos, constituyendo la fuente principal de estos productos, que se obtienen por destilación fraccionada. No obstante, las cicloparafinas pueden obtenerse por hidrogenación del aromático correspondiente, o por ciclación de las parafinas.

Por oxidación, el ciclohexano da ciclohexanol y ciclohexanona, ambos valiosos disolventes. El ciclohexano se utiliza también como producto intermedio para la obtención del ácido adípico, que es uno de los materiales de partida utilizados en la síntesis del nylon.

La oxidación ulterior de estos materiales da ácidos dicarboxílicos, La ciclopentanona puede oxidarse hasta ácido glutárico y la metil ciclohexanona hasta ácido metil adípico.

Los ácidos nafténicos también se encuentran presentes en el crudo y pueden extraerse de los destilados ligeros por tratamiento con sosa cáustica y la subsiguiente acidificación de las sales sódicas.

Los naftenatos de plomo, cobalto y manganeso se utilizan como secantes para pinturas. El naftenato de plomo es un componente de los lubricantes para presiones externas; los naftenatos de cobre, cinc y hierro se utilizan como preservadores de la madera y de los tejidos, y, por último, los naftenatos de cobre y aluminio se emplean como aditivos para aceites de máquinas.

ACETILENO

El proceso convencional para la fabricación del acetileno es la reacción entre el agua y el carburo cálcico. Sin embargo, el acetileno puede también obtenerse del petróleo.

Puesto que el acetileno es un compuesto altamente endotérmico es muy inestable, termodinámicamente, a la temperatura ordinaria; pero se hace más estable cuando se eleva la temperatura. Por encima de los 1200°C es el menos inestable de todos los hidrocarburos, y por esto es posible sintetizarlo partiendo de ellos. Por encima de los 1200°C las reacciones gaseosas transcurren con una velocidad extraordinariamente alta; por esto en la producción del acetileno debe detenerse la descomposición en carbono e hidrógeno, tan pronto como aquel se ha obtenido, y esto, se consigue utilizando tiempos de contactos muy cortos. El proceso se complica además por el hecho de que la estabilidad del acetileno decrece por debajo de los 1200°C , mientras que otros hidrocarburos se hacen más estables. Por esta razón es necesario enfriar el acetileno muy rápidamente, una vez formado, con el fin de evitar su descomposición y su reacción con otros gases.

Para la obtención del acetileno a partir del petróleo se han empleado varios métodos. Se ha obtenido por pirolisis a alta temperatura del metano, entre los 1400 y los 200°C , con tiempos de contacto muy cortos y a presión reducida. Este

método se realiza en los Estados Unidos en hornos con ladrillos de carborundo, empleándose agua para el enfriamiento.

El segundo método se utiliza el arco eléctrico, este método se ha empleado en Alemania. El metano, o mezclas de metano y etano, se hace pasar a través de un arco eléctrico a una temperatura, en la mezcla gaseosa, de unos 1600°C ; el producto de la reacción se enfría con agua a 150°C .

El tercer método de fabricación hace uso de la combustión parcial del metano con oxígeno puro.

En todos estos métodos el acetileno se obtiene como un gas diluido, siendo su concentración del 7 al 20%. El procedimiento relativamente alta en los disolventes, en comparación con otros gases.

El método principal lo disuelve en agua bajo presión, reduciéndose ésta a continuación en varias etapas para su liberación. La mezcla gaseosa se comprime hasta unas 19 at, que corresponde a una presión parcial de acetileno de 2-5 at. El acetileno se disuelve por barboteo a contracorriente con agua. La depresión escalonada origina una mejor separación entre el acetileno y los gases menos solubles; así, en uno de los métodos, la presión se hace caer en cuatro etapas. A 2 at. el gas que se obtiene contiene un 45% de acetileno y se recircula al compresor y al absorbedor con agua. La presión se reduce entonces a 1 at, y se obtiene un gas que contiene el 90% de acetileno. Finalmente, la presión se baja a 0,15 y 0,05 at, en dos etapas, desprendiéndose un acetileno de 90-96% de pureza.

El principal uso del acetileno es la fabricación del acetaldehído y el ácido acético, de etanos y etilenos clorados, del vinil acetileno y el neopreno y de ésteres de vinilo, tales como el cloruro y acetato de vinilo. Otras aplicaciones del acetileno han sido desarrolladas por REPPE en Alemania. La adición del acetileno a los aldehídos y cetonas da etil - carbinoles. El formaldehído y el acetileno reaccionan en solución acuosa bajo presión, en presencia de un catalizador - de acetiluro cuproso, dando 2-butino-1:4-idiol.



el cual se empleó en Alemania durante la segunda Guerra Mun- dial para la fabricación del butadieno, con una producción - de 30 000 toneladas por año; el butadieno se produce por la hidrogenación y deshidratación del diol.



Alterando las condiciones de la reacción puede producirir se alcohol propargílico, en lugar de butín diol.

El acetileno puede polimerizarse en presencia de catali- zadores tales como cloruro cuproso, para dar monovinilaceti- leno, divinilacetileno, etc. El monivinil-acetileno se uti- liza como un producto intermedio en la fabricación del 2-clo- robutadieno, más conocido como cloropreno. El divinilacetileno se emplea en la preparación de aceites secantes.

Bajo presión, a temperaturas moderadas y en presencia de un catalizador suspendido en un disolvente, el acetileno da polímeros cíclicos. La polimerización del acetileno a temperaturas de 200 a 250°C, en presencia de cobre o compuestos de cobre, da cupreno. Con tiempos de polimerización cortos se obtiene éste como un sólido voluminoso y floculento, que se ha utilizado como decolorante, como absorbente y como aislante. Si se emplean tiempos de polimerización más largos se obtiene en forma de un polvo denso, que se ha usado como sustituto del carbón vegetal en la fabricación de la pólvora.

El acetileno se adiciona a los alcoholes para dar vinil derivados; la reacción en la que el acetileno se adiciona a un compuesto que contiene un átomo de hidrógeno reactivo para dar un vinil derivado, se conoce con el nombre de vinilación. Los alcoholes reaccionan con el acetileno en presencia de alcóxidos alcalinos como catalizadores a temperaturas de 150-170°C y presiones de 20 at, para dar alquil vinil éteres, que se han empleado en Alemania para la fabricación de polímeros.

El acetileno reacciona con el monóxido de carbono y el vapor de agua para dar ácido acrílico y sus derivados.



El níquel carbonilo puede utilizarse como fuente de monóxi

do de carbono y la reacción se verifica a 40-50°C y presión atmosférica, simplemente añadiendo carbonilo de níquel a una solución acuosa de ácido clorhídrico, mientras pasa el acetileno a través de la solución. Se obtienen rendimientos casi cuantitativos. Si en lugar de una solución acuosa de ácido clorhídrico se emplea una solución alcohólica se obtienen entonces ésteres del ácido acrílico.

SISTEMA MONOXIDO DE CARBONO-HIDROGENO

El proceso normal para la producción del monóxido de carbono y el hidrógeno es la reacción de gas de agua, en la que el vapor de agua pasa sobre lechos de carbón; esto da una mezcla equimolecular de monóxido de carbono e hidrógeno; sin embargo, la proporción de los dos componentes puede variarse incrementando la cantidad de vapor de agua utilizada, formándose así dióxido de carbono, que puede eliminarse para dejar una mezcla de monóxido e hidrógeno cuya proporción puede variar como se quiera.



En lugar de carbono pueden utilizarse parafinas, que dan una reacción semejante. La parafina normalmente utilizada es el metano, y el proceso metano-vapor de agua se utiliza comercialmente para la obtención de hidrógeno con el fin de fabricar amoníaco y para la obtención de mezclas monóxido de carbono-hidrógeno.



La mezcla de metano y vapor de agua se pasa a través de reac

tores multitubulares que se rellenan con catalizador y se man tienen a una temperatura de 890°C. La reacción se realiza a presión atmosférica y se obtiene una conversión del metano de un 98%.

Las mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno se obtienen también por combustión parcial del metano con oxígeno pu ro. La principal salida de esta mezcla es en la síntesis del alcohol metílico y en la utilización como carga para la reacción de Fischer-Tropsch. La síntesis del alcohol metílico transcurre a presiones de 150-300 at y a temperaturas de 300 400°C. Se emplean catalizadores de óxido de cinc, sirviendo como promotores óxido de cobre y óxido de cromo. La conver-- sión conseguida es sólo parcial; el alcohol metílico se con densa y se separa, y los gases no convertidos se recirculan a los convertidores. Modificando las condiciones de la reacción se obtendrán alcoholes superiores en lugar de alcohol metílico, pudiendo prepararse una amplia gama de ellos.



En 1946, el 29% del alcohol metílico que se producía en los Estados Unidos se obtenía de gas natural, fabricándose el resto de otras fuentes no derivadas del petróleo. En 1949 el porcentaje derivado del petr'oleo había llegado al 77%. El uso principal del alcohol metílico es como disolvente, em-- pleándose también mucho en la fabricación del formaldehído y como agente anticongelante.

La reacción de Fischer-Tropsch consiste en la condensación catalítica del monóxido de carbono y el hidrógeno y la eliminación de agua con la producción de hidrocarburos de elevado peso molecular. Aunque esta reacción fué utilizada como medio de fabricación de hidrocarburos y compuestos oxigenados partiendo entre 1 y 10 at. y a una temperatura de 200°C en presencia de catalizadores de cobalto, pudiendo por monóxido de carbono e hidrógeno y se obtiene una amplia mezcla de olefinas; sin embargo, sólo se producen por este proceso hidrocarburos de cadena recta. El combustible que se origina tiene un número de octanos bajo, pero el diesel es extremadamente bueno y posee un número de cetano alto.

La fracción de combustible diesel está constituida por parafinas C_{10} a C_{18} , que, en parte, pueden convertirse en detergentes por cloración seguida de condensación con benceno y subsiguiente sulfonación. Las olefinas C_{10} a C_{18} pueden -- convertirse en aldehídos y alcoholes primarios por la reacción OXO. Los alcoholes pueden entonces sulfonarse para dar sulfatos primarios de cadena larga, que se utilizan como detergentes. Se obtiene también un producto ceroso que puede ser oxidado para dar ácidos grasos de cadena larga que se utiliza para la fabricación de jabones.

Las olefinas C_3 y C_4 que se obtienen pueden hidratarse para producir alcoholes y cetonas. La reacción de Fischer-Tropsch es un medio excelente para la producción de parafinas y olefinas de peso molecular medio y alto que no pueden obte-

nerse directamente del petróleo. En Europa, la reacción de Fische-Tropsch no resulta interesante desde el punto de vista económico, debido al elevado costo del coque; sin embargo en los Estados Unidos hay abundancia de gas natural, del que puede obtenerse gas de síntesis mucho más barato que del coque. El proceso se ha desarrollado en los Estados Unidos, donde se conoce con el nombre de proceso "Hydrocol". Las condiciones de la reacción se han variado grandemente en el proceso americano y la gasolina que se obtiene tiene un número de octano de 80.

El producto final está constituido por un 70% de gasolina, y el resto repartido entre diesel oil, fuel oil y compuestos oxigenados. La mezcla de estos últimos es muy compleja y están presentes en ella casi todos los compuestos oxigenados; sin embargo, s'olo se producen moléculas de cadena recta. Se ha señalado que la mezcla contiene alcoholes metillico, etílico, n-propílico, n-butílico y n-amílico; acetal-dehído; propionaldehído y n-butiraldehído; ácidos acético, propiónico y n-butírico; acetona; metil-etil-cetona; metil n-propil cetona y metil n-butil cetona, De este total, el 40% es alcohol etílico, con lo que el proceso promete contribuir muy substancialmente a la producción de dicho alcohol en los Estados Unidos.

I M P O R T A N C I A D E L E T I L E N O

El etileno, ocupa un lugar importantísimo en el campo de la petroquímica que ha tenido un profundo efecto sobre la industria química en un periodo de tiempo asombrosamente corto.

Hasta 1930, el uso químico del etileno estaba reducido a un plano secundario en las destilerías de petróleo y en el mercado químico su importancia se limita a la producción a la producción de alcohol etílico y óxido de etileno.

Sin embargo, en la segunda Guerra Mundial, el etileno tubo una gran prominencia asi como otros derivados del petróleo.

La gran demanda de etileno, resultó en correspondencia una gran demanda de etileno, de tal forma que fueron desarrollados nuevos métodos para obtenerlos.

Como resultado de ese rumbo iniciado por el estireno y proseguido inmediatamente después de la guerra por el polietileno, ha sido desarrollada toda una moderna tecnología del etileno, poniendo a este producto en plena prosperidad frente a los demás derivados petroquímicos en cuanto a su producción anual.

A continuación se da una tabla para aproximar una idea en cuanto al porcentaje de etileno utilizado en USA, por

las industrias subsidiarias durante esta última década.

	1950	1955	1958	1960
Oxido de etileno	29	30	31	30
Alcohol etílico	34	26	24	21
Polietileno	4	14	22	25
Estireno	12	10	10	9
Cloruro de etilo	10	8	7	7
Dicloruro de etilo	11	6	6	6
Otras		6		2
T o t a l	100%	100%	100%	100%

USOS DEL ETILENO:

Mientras se discute acerca de cuales son los derivados que abarcan la casi totalidad del etileno producido, los productos terminados de tales derivados son extremadamente numerosos y tienen un marcado efecto en la economía química.

A continuación se da un cuadro acerca de los productos obtenidos a partir del etileno.

	Etilen clor- hidrina	Etilen glic.		
	Oxido de e- tileno	Etilen cianidrina	Acrino- nitri-- lo	
	Dicloruro de Etileno	Etanol Aminas	Etilen Aminas	Acido
	Cloruro de Etilo	Etil celulosas T E L	Acetal dol	n.buñf- co. n-Buta nol.
ETILENO	Etil Benceno	Estireno	Anhidri do acet.	n-Buti- raldeni do.
	Alcohol Etil- lico.	Acetal- denido	Acido Acético	Aceta- tos.
	Eter dieté- lico.		Pentae- ritrol.	
	Polietileno			

Los derivados del etileno, deben su existencia a la gran versatilidad del etileno para asociarse, debido a su doble unión.

Así, el etileno se convina consigo mismo bajo condiciones catalíticas, especiales para formar polietileno sólido y la naturaleza del producto final está estrechamente ligada a las condiciones de operación usada.

Una gran atención investigativa está recibiendo la copolimeración de etileno y propileno, lo que puede llevar a una gran demanda de nuevos polímeros.

Bajo condiciones ácidas el etileno se hidrata para - producir en un caso: éter dietílico, y en otros alcohol etí lico. Este último puede ser oxidado a acetaldehído, que es el punto de partida para un gran número de derivados.- áci- do acético, anhídrido acético, acetatos, n-butal~~a~~dehído, n-bu tanal y petraeritrol. Derivados del n-butiraldehído y n-bu tanol, tales como; ácido butírico, 2-etil exanol y sus éste res representan una creciente demanda de etileno.

La alquilación del benceno con etileno en presencia del cloruro de aluminio, conduce al etilbenceno que puede ser deshidrogenado a estireno. La hidroclorinación de etileno es practicada comercialmente para dar cloruro de etilo el punto de partida para el plomo tetraetilo y la etilcelu- losa.

TECNICA DE PRODUCCION DE ETILENO:

Cuando un hidrocarburo, ya sea parafínico, olefínico, nafténico o aromático es sometido a ciertas condiciones de temperatura durante un determinado tiempo, se obtiene de es te una mezcla compleja cubriendo una amplia zona de pesos moleculares y tipos. El proceso es esencialmente de deshi--

drogenización el cual, en general, está acompañado de polimerización y reacciones entre productos para formar estructuras de anillos del tipo aromáticos u olefínicos.

Los productos parafínicos inferiores, suelen dar mezclas simples de productos, pero la complejidad se acrecienta cuando se eleva el peso molecular del hidrocarburo de alimentación.

El etileno es uno de los productos que se forman, y esta producción en grandes cantidades fué iniciada con el advenimiento del cracking catalítico.

En la actualidad una gran fracción de etileno petroquímico es recuperado de los gases de destilería y la disposición de tal etileno como combustible, es un hecho del pasado.

El etileno de los gases de destilación proviene casi en su totalidad de los procesos de cracking catalítico.

Entre las técnicas de cracking se pueden mencionar a título ilustrativo:

- 1.- Pirólisis por el uso de hornos tubulares por dentro de los cuales pasa la alimentación.
- 2.- Proceso de catarole: Se produce el cracking térmico y luego una aromatización por catálisis.
- 3.- Pirólisis utilizando esferas calentadas.

4.- Prólisis por arena fluidizada calentada.

5.- Cracking autotérmico: El calor es producido por combustión de una parte de la alimentación.

TECNICAS DE PREPARACION Y PURIFICACION DE ETILENO

SECCION DE PURIFICACION:

Esta sección de la planta sirve para remover las impurezas extrañas de los gases contenidos en la materia prima antes de la separación de los hidrocarburos principales.

El gas de refinería es primeramente comprimido en un compresor de varias etapas, equipado con enfriador intermedio y un separador de líquido, entre los cuales la fracción C_4+ condensa y es eliminado como líquido.

A fin de facilitar la función de compresión por eliminación, reduce la tendencia a la polimerización que podría llevar a un excesivo ensuciamiento del equipo.

El gas comprimido a 100-200 psig es pasado luego a un equipo de adsorción-desorción de etanolamina y posteriormente a un depurador caústico para eliminar los agentes ácidos: CO_2 , sulfuro de carbonilo y ácido sulfhídrico. Los gases a--

fluentes del desorbedor, constituyen la materia prima para procesos secundarios tales como la producción de azufre elemental y compuestos sulfurados. El depurador caústico si ve como unidad de depuración cuando es usada conjuntamente con un sistema de etanolamina.

El gas limpio del depurador es pasado luego por un re ci pi en te para remoción del acetileno y el metilacetileno, a si como otros altos acetilenos y olefinas. El acetileno y los compuestos diolefinicos pueden ser eliminados como ta les o destruídos por una hidrogenación selectiva.

Luego de una compresión de 400-600 psig el gas es en fr í a d o y pasado por una batería de secadores, los cuales contienen un secador sólido tal como sílica gel o alúmina ac t i v a d a y sirve para reducir el contenido del agua.

Tales secadores operan cíclicamente; la regeneración se hace por purgas alternadas a 400 °F con vapor o flujo de gases.

La remoción de agua de los gases es extremadamente importante por los hidratos de hidrocarburos sólidos y por el hielo que pueden formar, y que traen serias dificultades que deben ser evitadas en los sucesivos fraccionamientos a bajas temperaturas.

SECCION DE RECUPERACION:

De los secadores, el gas es enfriado y luego enviado al demetanzador. Esta importante unidad -que es un fraccionamiento a baja temperatura- sirve para preparar, tan precisamente como sea posible, los componentes de C_{2+} de los otros vapores, conteniendo hidrógeno y metano los que son utilizados generalmente como combustibles. Todas las torres de fraccionamiento del esquema están caracterizados por las condiciones de refrigeración en cabeza.

Una modificación de algunas plantas es que el demetanzador está en el final del esquema de recuperación. De tal forma el destaniador es usado primeramente, saliendo por cabeza C_{2+} y livianos que luego son mandados al demetanzador. Esta práctica reduce la carga del demetanzador.

Los gases C_{2+} del fondo de demetanzador son luego fraccionados en un deetanzador donde la fracción C_2 es tomada por cabeza y C_{3+} eliminada por fondo. Esta columna, conteniendo 30 a 40 platos es operada generalmente a 200-400 psig con una temperatura de cabeza de alrededor de 0° F.

DEMETANIZACION:

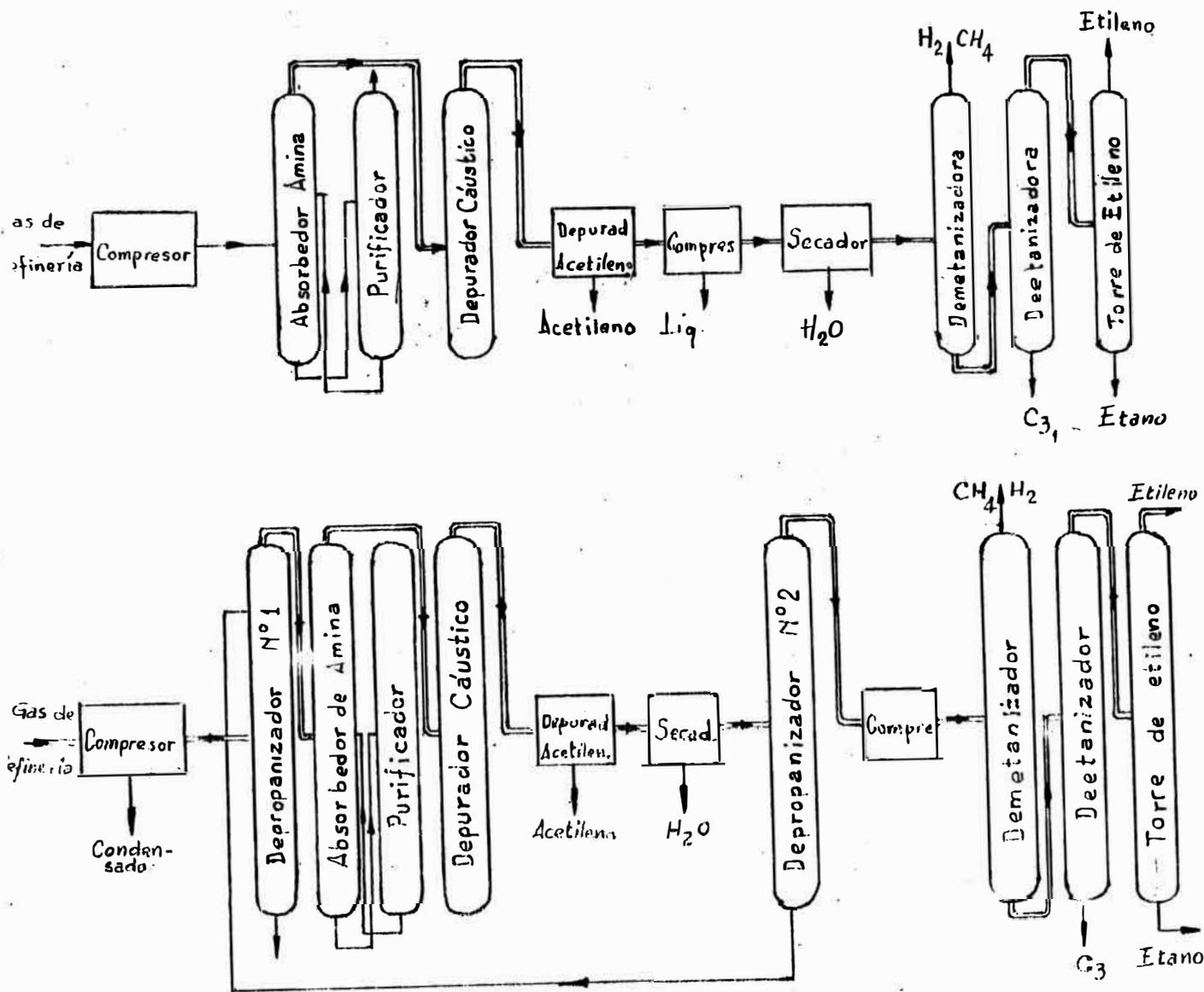
La demetanzación térmica es aplicada en los

primeros pasos de recuperación de producto final y abarca la recuperación de metano, hidrógeno del grupo de hidrocarburos C_{2+} . Se han desarrollado dos esquemas generales para este proceso.

1.- Se emplea la absorción a 450-500 psig y 70-80°F, seguido por desorción a 400-425 psig y 430-460°F utilizando un aceite altamente aromático de una reacción de pirólisis como aceite selectivo. Este aceite es selectivo para C_{2+} compactos.

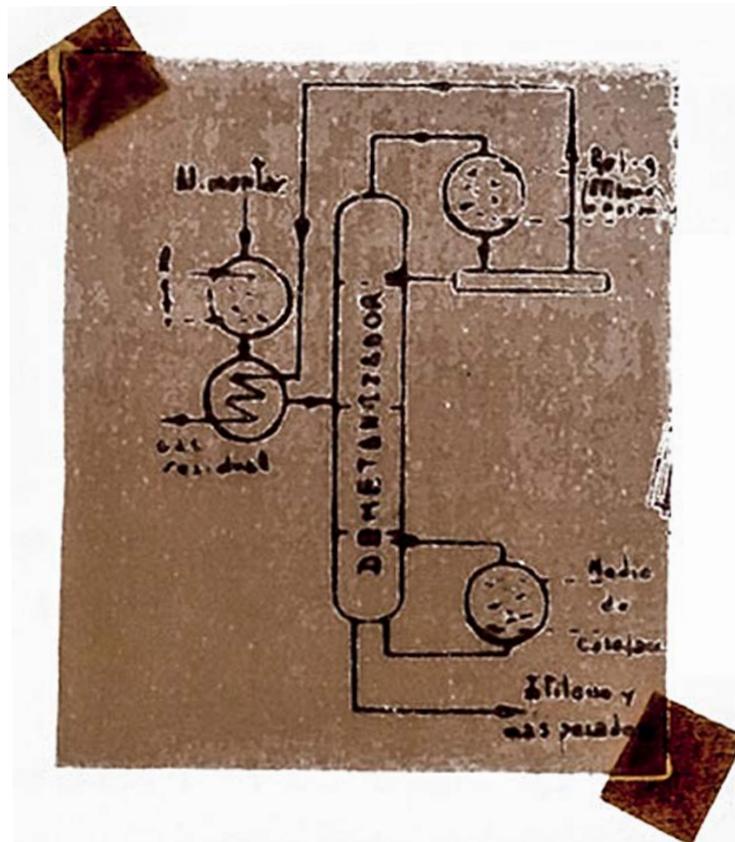
2.- Es el método más popular y es de fraccionamiento a bajas presiones. Por el uso de altas presiones (400-600) psig y extremas temperaturas bajas (-90 a -140°F); esto es posible con una bajo porcentaje de reflujo y solamente 20 a 30 platos para obtener un alto grado de eliminación sobre cabeza de hidrógeno y metano. Se persigue una pérdida de etileno por cabeza, contrarrestado con un mínimo de metano en el C_{2+} del fondo.

A continuación se dan dos "flow-sheet" de instalaciones generales de recuperación de etileno.



OPERACION DE FRACCIONAMIENTO:

Se realiza en una simple columna de destilación. Sabiendo que la temperatura crítica del etileno es 49°F , es necesaria una refrigeración de algunos grados para condensar el reflujo de etileno para la columna.



En la práctica, es requerida una gran refrigeración y la temperatura de cabeza de la columna de destilación está en el rango de -140 a -250°F . El diseño en el método de fraccionamiento estará en los requerimientos de los procesos a bajas temperaturas.

Operación a 450-600 lb/eq. in. - El gas de alimentación com-

primido, en el cual la mayoría de C_{5+} deben ser eliminados, luego es llevado a 50-60 °F por intercambio con el refrigerador de alto nivel.

En esta operación resulta la condensación de la mayoría del vapor de agua contenido en la alimentación.

El resto del vapor de agua se elimina por pasaje a través de un desecante sólido.

El siguiente enfriamiento de la alimentación es obtenido por intercambio con el producto de cabeza del demetanizador y en algunos casos por evaporación del refrigerante de alto nivel.

La alimentación entra a la columna con una temperatura de alrededor de 0°F, y hasta en algunos casos es inferior a -75°F.

El demetanizador es una simple torre de barbujeo. El etileno producido es ordinariamente usado como refrigerante para el reflujo condensado de la columna.

El límite de la temperatura de tope es de alrededor de -140°F. El producto de cabeza es extraído como vapor y puede ser expandido adiabáticamente para bajar su temperatura y recuperar el etileno adicional.

Los rangos de temperatura de alimentación es de 50 a

100°F dependiendo de la composición sobre el fondo y grado de alimentación de metano deseado.

El recalentamiento de vapores está reemplazado por intercambiadores de baja presión de vapor.

Los vapores del fondo conteniendo etileno y componentes más pesados, con menor cantidad de metano, es subsiguientemente procesado para purificación del etileno.

COMPARACION DE LOS PROCESOS:

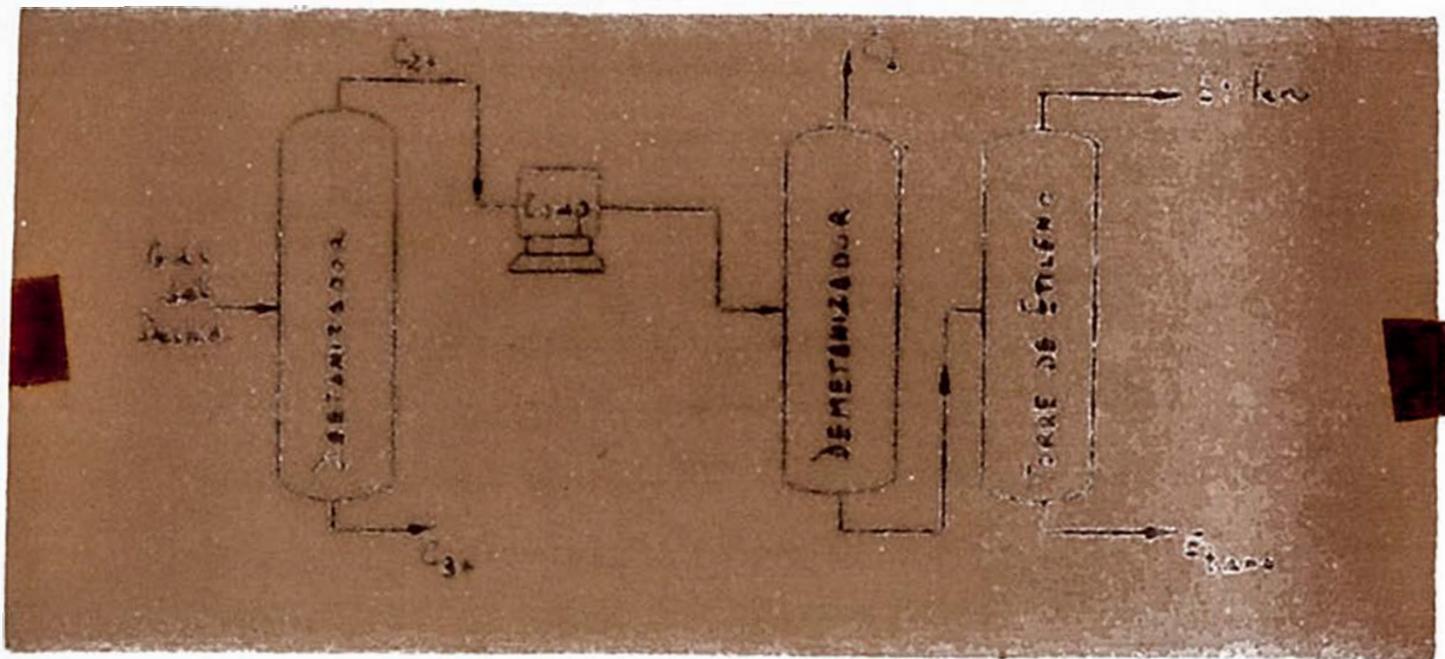
El siguiente criterio es importante en la selección de un método de demetanización.

- 1) Selectividad
- 2) Eficiencia de Separación
- 3) Recuperación de Etileno
- 4) Energía necesaria
- 5) Pretratamiento de la alimentación
- 6) Productos derivados
- 7) Flexibilidad de la operación.

DIAGRAMA GENERAL DE OPERACION:

Como diagrama de operación, se adoptará el que figura en el plano N° 1.

La etapa de recuperación se podría realizar también por el siguiente diagrama:



La torre dematanizadora es un equipo que debe trabajar a altas presiones y bajas temperaturas. El material que se deberá emplear en su fabricación deberá ser de primerísima calidad, y las condiciones de trabajo hacen de él un equipo delicado.

Se deberá procurar, por consiguiente, que se un equipo de menor tamaño posible para disminuir su costo.

Esto se logra haciendo que el caudal de gas que pasa por él sea el menor posible. Para lograr esto, se coloca el demetanzador después de haber extraído C_{3+} para disminuir

el tamaño del equipo (tal como se observa en el diagrama anterior).

Pero como en nuestro caso, por la composición de la mezcla en que el C_{3+} existe un pequeño porcentaje; al colocar el demetanzador en primer lugar es muy pequeño el ahorro de tamaño en equipo, pero si es importante la supresión del compresor intermedio en las torres deetanizadora y demetanzadoras.

En nuestro Diagrama de operación (plano No. 1), es de hacer notar que el dectanzador trabaja a una presión menor que el demetanzador. Esta disminución de presión se logra, parte por la pérdida de carga en la columna del demetanzador y parte colocando una válvula de expansión.

COMPOSICION DEL GAS DE ALIMENTACION

Inertes	15,0 (fracción molar)
Hidrógeno	15,4
Metano	3,1
Etileno	7,8
Etano	16,1
Propileno	7,2
Propano	6,6
C_{4+}	0,9
	100,0

C O N C L U S I O N

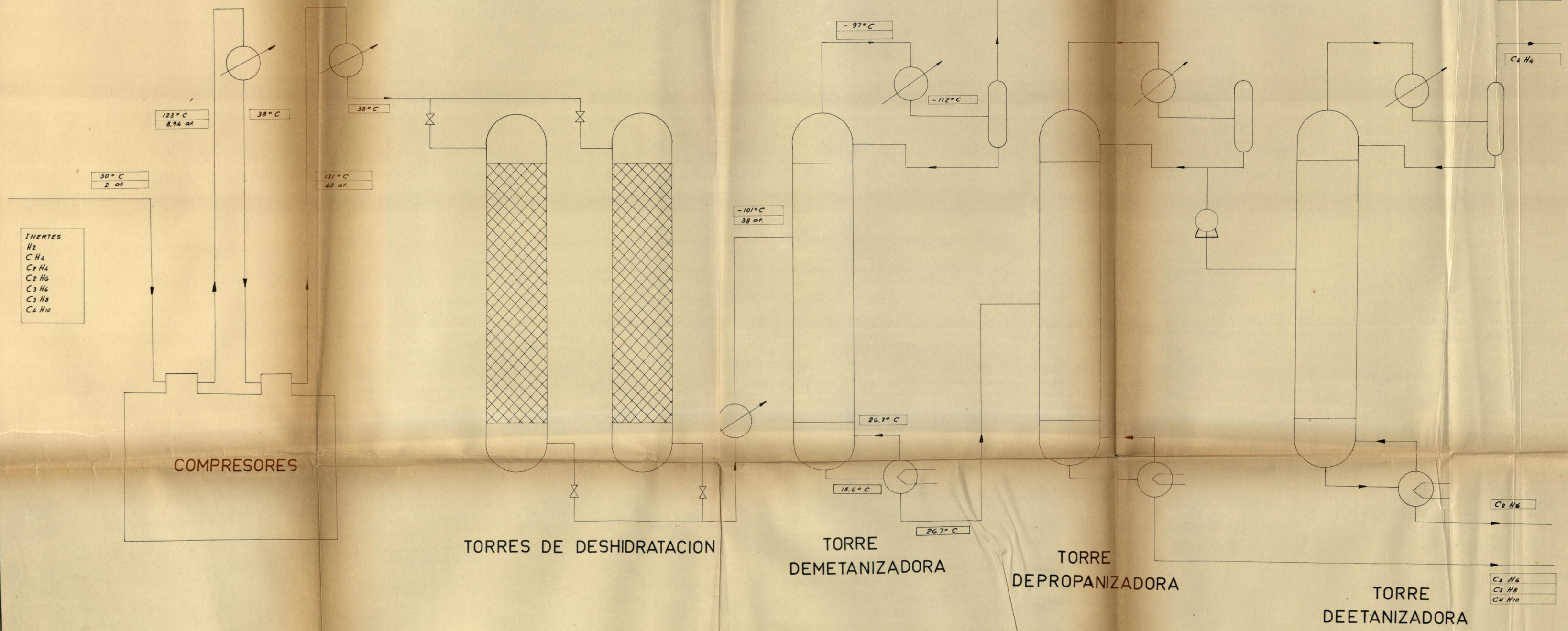
Los productos químicos que pueden obtenerse del petróleo son muchos y variados y cubren un amplio campo de la industria química. En efecto, hay pocas industrias que no empleen, en alguna fase de sus operaciones, productos que pueden derivarse del petróleo.

La industria del petróleo es comparativamente nueva y se expande rápidamente. La importancia de esta expansión puede medirse por las cifras de producción que se dieron al comienzo de este capítulo. Sin embargo es interesante hacer notar el hecho de que el 82% de todos los alifáticos y el 74% de todos los productos químicos orgánicos que se producen en los Estados Unidos se obtienen del petróleo y el gas natural. La producción total de alcohol isopropílico, el 75% de la acetona, el 57% de la de alcohol etílico y el 20% de la glicerina se derivan hoy del petróleo en aquel país. La industria petroquímica está hoy sin duda engrandeciéndose y va tomando cada día más importancia como fuente de productos químicos para el consumo mundial.

B I B L I O G R A F I A

- "Science of Petroleum" 4 Vol diversos artículos Londres: Oxford University Press.- 1938.
- "The Chemistry of Petroleum Derivatives" Vol II. Nueva York: Reinhold Publishing Corp. 1927.
- Goldstein, R.F. "The Petroleum Chemicals Industry". Londres: E & F.N. Spon Ltd. 1949
- "Moderna Tecnología del Petróleo. The Institute of Petroleum

DIAGRAMA DE OPERACION



INERTES
H₂
CH₄
C₂H₄
C₂H₆
C₃H₈
C₄H₁₀

INERTES
H₂
CH₄

C₂H₄
C₂H₆
C₃H₈
C₄H₁₀

COMPRESORES

TORRES DE DESHIDRATACION

TORRE DEMETANIZADORA

TORRE DEPROPANIZADORA

TORRE DEETANIZADORA

123°C
8.94 at

38°C

131°C
40 at

30°C
2 at

38°C

-101°C
38 at

-97°C

-112°C

26.7°C

15.6°C

26.7°C

C₂H₄

C₂H₆