

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MANIZALES

"PROCESOS QUIMICOS ORGANICOS"

Realizado por Carlos Eduardo Orrego
Alzate Instructor Asociado, en el
cumplimiento de uno de los requisi-
tos para promoverse a la categoría
de profesor asistente.

Manizales, agosto de 1984

INDICE

		Pág
	INTRODUCCION	1
1.	MATERIAS PRIMAS	2
1.1	GAS NATURAL	2
1.2	DEMOLES Y PROCESOS DE REFINERIA	4
1.2.1	Procesos de refinaria	6
1.2.1.1	Destilación	7
1.2.1.2	Proceso de conversión	8
1.2.1.2.1	Termocraqueo	8
1.2.1.2.2	Craqueo catalítico	9
1.2.1.2.3	Hidrocraqueo	10
1.2.2	Productos de refinaria	11
1.2.2.1	Gas licuado de petróleo	12
1.2.2.2	Gasolina cruda o nafta	12
1.2.2.3	Queroseno	12
1.2.2.4	Masa parafínica	13
1.2.2.5	Productos negros	13
1.3	CARBÓN Y PRODUCTOS BÁSICOS	14
1.3.1	Productos de la refinación del carbón	16
1.3.1.1	Carbonización o coquización	16
1.3.1.2	obtención de carburo de calcio	19
1.3.1.3	Gasificación del carbón	20
1.3.1.4	Licuefacción del carbón	21
1.4	BIOMASA	23
1.4.1	Biomasa como fuente de energía	24
1.4.1.1	Incineración	25
1.4.1.2	Gasificación	25
1.4.1.3	Licuefacción termoquímica	28
1.4.1.4	Digestión anaeróbica	29
1.4.1.5	Fermentación	31
1.4.2	Biomasa como fuente de productos básicos .	33

		Pág
2.	PRODUCTOS BASICOS	40
2.1	GAS DE SINTESIS	40
2.1.1	Producción de gas de síntesis	40
2.1.1.1	Por gasificación del carbón	40
2.1.1.2	Por disociación de gas natural y de petróleo	41
2.1.1.2.1	Por escisión de vapor	42
2.1.1.2.2	Por escisión autotérmica	42
2.1.2	Purificación del gas de síntesis	43
2.1.3	Aplicaciones del gas de síntesis	43
2.1.3.1	Materia prima química para la síntesis ..	43
2.1.3.2	Para obtención de CO e hidrógeno	44
2.1.3.3	Para obtención de SNG	44
2.1.3.4	Como gas reductos	44
2.2	OLEFINAS	44
2.2.1	Etileno	44
2.2.2	Propileno	45
2.2.3	Butadieno	46
2.2.4	Olefinas superiores	46
2.2.5	Usos de olefinas	47
2.2.5.1	Etileno	47
2.2.5.2	Propileno	48
2.2.5.3	Butadieno	48
2.3	ACETILENO	48
2.3.1	Aplicaciones del acetileno	49
2.4	ALCOHOLES	50
2.4.1	Etanol	50
2.4.2	Metanol	50
2.4.3	Isopropanol	50
2.4.4	Butanolas	51
2.5	AROMATICOS	51
2.5.1	aromáticos del carbón	52

		Pág
2.5.2	Aromáticos del petróleo	52
2.5.3	Aplicaciones de los aromáticos	53
2.5.3.1	Benceno	53
2.5.3.2	Tolueno	53
2.5.3.3	Xileno	53
3.	OPERACIONES UNITARIAS DE SÍNTESIS ORGÁNICA	54
3.1	HIDROGENACIÓN	55
3.1.1	Obtención del hidrógeno	55
3.1.1.1	Procesos petroquímicos	55
3.1.1.2	Procesos carboquímicos	56
3.1.1.3	Proceso electroquímico	57
3.1.2	Catalizadores	58
3.1.3	Clases de reacciones de hidrogenación ...	59
3.1.3.1	Reacciones de hidrogenación	60
3.1.3.1.1	Reacciones de acetilenos	60
3.1.3.1.2	Reacciones de olefinas	60
3.1.3.1.3	Reacciones de diolefinas	60
3.1.3.1.4	Reacciones de aromáticos	61
3.1.3.1.5	Reacciones de carbonilos	61
3.1.3.1.6	Reacciones de ésteres y ácidos	61
3.1.3.2	Reacciones de hidrogenólisis	62
3.1.3.2.1	De rompimiento de enlaces carbono-carbono	62
3.1.3.2.2	De rompimiento de enlace carbono-oxígeno	63
3.1.3.2.3	De rompimiento de enlace carbono-azufre	63
3.1.3.2.4	De rompimiento de enlace carbono nitrógeno	64
3.1.3.2.5	De rompimiento de enlace carbono-halógeno y carbono-metal	64
3.1.3.3	Cinética y termodinámica de las reacciones de hidrogenación	64
3.1.3.4	Aplicaciones industriales	66
3.1.3.4.1	En procesos de refinería	66
3.1.3.4.1.1	Hidrocraqueo	66

	Pág
3.1.3.4.1.2	Tratamiento hidrogenante (hydrotreating) 67
3.1.3.4.2	Producción de metanol 69
3.1.3.4.3	Producción de alcoholes oxo 73
3.1.3.4.4	Hidrogenación de grasas 74
3.2	SINTESIS CON MONOXIDO DE CARBONO 75
3.2.1	Síntesis Fischer-Tropsch 75
3.2.2	Hidroformilación de olefinas (proceso oxo) 78
3.2.2.1	Aplicaciones de los productos Oxo 79
3.2.2.1.1	Alcoholes oxo 80
3.2.2.1.2	Acidos carboxílicos oxo 80
3.2.2.1.3	Productos de aldolización y condensación de aldehídos oxo 81
3.3	ALQUILACION 82
3.3.1	Tipos de alquilación 83
3.3.1.1	Grupo alquilo unido a un carbono 83
3.3.1.2	Grupo alquilo unido a un oxígeno 83
3.3.1.3	Grupo alquilo unido a nitrógeno trivalente 83
3.3.1.4	Grupo alquilo unido a nitrógeno pentavalente 83
3.3.1.5	Grupo alquilo unido a un metal 83
3.3.1.6	Grupo alquilo unido a otros átomos 84
3.3.2	Agente de alquilación 84
3.3.2.1	Olefinas 84
3.3.2.2	Alcoholes 84
3.3.2.3	Haluros de alquilo 84
3.3.2.4	Alquil sulfatos 85
3.3.2.5	Esteres alquil-aril-sulfónicos 85
3.3.3	Aspectos cinéticos y termodinámicos 85
3.3.4	Aplicaciones industriales 86
3.3.4.1	Alquilación de olefinas ligeras 86
3.3.4.2	Etilbenceno 87
3.3.4.3	Estireno 88

	Pág
3.3.4.4	Cumeno 89
3.3.4.5	Alquilbencenos superiores 90
3.4	SULFONACION Y SULFATACION 92
3.4.1	Agentes de sulfonación y sulfatación 93
3.4.1.1	Trióxido de azufre y sus compuestos 93
3.4.1.2	Grupo SO ₂ 93
3.4.1.3	Agentes de sulfoalquilación 93
3.4.2	Reacciones de sulfonación 93
3.4.2.1	Sulfonación de compuestos aromáticos 94
3.4.2.1.2	Alquilbencenos superiores 94
3.4.2.1.3	Naftaleno y antraquinona 94
3.4.2.2	Sulfonación y sulfatación de compuestos alifáticos 94
3.4.2.2.1	Alquenos 94
3.4.2.2.2	Alcoholes y éteres..... 95
3.4.2.2.3	Acidos grasos 95
3.4.2.3	Aspectos cinéticos y termodinámicos 95
3.4.3	Aplicaciones industriales 96
3.4.3.1	Producción de alcoholes 96
3.4.3.1.1	Isopropanol 96
3.4.3.1.2	Isobutanol 97
3.4.3.2	Sulfonación de n-parafinas 97
3.4.3.3	Producción de fenol 99
3.5	NITRACION 100
3.5.1	Agentes de nitración 100
3.5.1.1	Acido nítrico 101
3.5.1.2	Mezclas de ácido nítrico 101
3.5.1.3	Oxidos de nitrógeno 101
3.5.2	Compuestos que se pueden nitrogenar 101
3.5.2.1	Aromáticos 101
3.5.2.2	Hidrocarburos parafínicos 102

		Pág
3.5.2.3	Esteres de nitrato	103
3.5.2.4	Compuestos N-Nitro	104
3.5.3	Termodinámica de la nitración	105
3.5.4	Aplicaciones industriales	105
3.5.4.1	Nitrobenceno	105
3.5.4.2	Nitropropenos	107
3.5.4.3	Isocianatos	108
3.6	HALOGENACION	110
3.6.1	Tipos de halogenación	110
3.6.1.1	Adición	110
3.6.1.2	Sustitución de elementos	111
3.6.1.3	Sustitución de grupos	111
3.6.2	Reactividad	111
3.6.2.1	Parafinas	111
3.6.2.2	Olefinas	111
3.6.2.3	Aromáticos	112
3.6.2.3.1	En anillo	112
3.6.2.3.2	En cadena alifática	112
3.6.3	Métodos de cloración	112
3.6.3.1	Por cloro gaseoso	112
3.6.3.2	Por ácido clorhídrico	113
3.6.3.2.1	Adición	113
3.6.3.2.2	Sustitución	113
3.6.3.3	Por agentes portadores de cloro	113
3.6.3.3.1	Con hipoclorito sódico	113
3.6.3.3.2	Con fosgeno	113
3.6.4	Yodación	113
3.6.5	Bromación	114
3.6.6	Fluoración	115
3.6.7	Termodinámica y cinética de la halogenación	115
3.6.8	Utilización industrial de hidrocarburos clorados	116

	Pág	
3.6.8.1	Como solventes	116
3.6.8.2	Refrigerantes y propelentes	116
3.6.8.3	Insecticidas	116
3.6.8.4	Plásticos	116
3.6.8.5	Productos intermedios para pigmentos y colorantes	117
3.6.8.6	Otros	117
3.6.9	Aplicaciones industriales	117
3.6.9.1	Cloruro de metilo	117
3.6.9.2	Clorometanos	118
3.6.9.3	Fluorocarbonos	119
3.6.9.4	Tricloro y tetracloroetileno	122
3.6.9.5	Clorobenceno	124
3.6.9.6	Halogenación en la industria plástica ..	127
3.6.9.6.1	Cloruro de vinilo	127
3.6.9.6.1.1	Adición del cloro al etileno	128
3.6.9.6.1.2	Oxicloración del etileno	128
3.6.9.6.2	Cloruro de vinildeno	132
3.6.9.6.3	Tetrafluoroetileno	132
3.6.9.6.4	Cloropreno	133
3.6.9.6.5	Cloroparafinas	134
3.7	AMINACION	135
3.7.1	Procesos de aminación	135
3.7.1.1	Aminación por reducción	135
3.7.1.1.1	Reducción de grupos	135
3.7.1.1.2	Reducción de nitrilos, amidas, oximas y amidas.....	135
3.7.1.1.3	Métodos de reducción	136
3.7.1.1.3.1	Con hidrógeno nascente	136
3.7.1.1.3.2	Reducción catalítica	136
3.7.1.1.3.3	Reducción con sulfuro	136

	Pág	
3.7.1.1.3.4	Reducción electrolítica	137
3.7.1.1.3.5	Reducción con metal y álcali	137
3.7.1.1.3.6	Reducción con hiposulfito de sodio	137
3.7.1.1.3.7	Reducción con sulfito de sodio	137
3.7.1.1.3.8	Reducción con sodio y alcoholato de sodio ..	137
3.7.1.1.4	Aspectos cinéticos y termodinámicos	138
3.7.1.2	Amonólisis	138
3.7.1.2.1	Reacciones de amonólisis para producción de aminas	138
3.7.1.2.1.1	A partir de haluros	138
3.7.1.2.1.2	Reemplazo de grupos sulfitos y sulfatos	139
3.7.1.2.1.3	Amonólisis de alcoholes	139
3.7.1.2.1.4	Amonólisis de grupos carbonilos	139
3.7.2	Aplicaciones industriales	139
3.7.2.1	Metilaminas	139
3.7.2.2	Etanolaminas	141
3.7.2.3	Acilonitrilo	143
3.8	HIDROLISIS	144
3.8.1	Formas de realizar la hidrólisis	145
3.8.1.1	Con agua	145
3.8.1.2	Con ácido	145
3.8.1.3	Hidrólisis alcalina	145
3.8.1.4	Hidrólisis por fusión alcalina	146
3.8.1.5	Hidrólisis enzimática	146
3.8.2	Agentes hidrolizantes	146
3.8.2.1	Acidos	146
3.8.2.2	Alcalinos	146
3.8.2.3	Enzimáticos	147
3.8.3	Termodinámica de las reacciones hidrolíticas	147
3.8.4	Cinética	147
3.8.5	Aplicaciones industriales	148
3.8.5.1	En procesos petroquímicos	148

	Pág	
3.8.5.1.1	Producción de etanol a partir de etileno	148
3.8.5.1.1.1	Hidratación indirecta	148
3.8.5.1.1.2	Hidratación directa	149
3.8.5.1.2	Producción de glicoles	150
3.8.5.2	Hidrólisis de materiales biomásicos	150
3.8.5.2.1	De vegetales	150
3.8.5.2.2	De productos animales	152
3.8.5.2.2.1	Obtención de ácidos grasos	152
3.9	OXIDACION	154
3.9.1	Agentes oxidantes	155
3.9.1.1	Oxígeno	155
3.9.1.2	Permanganatos	155
3.9.1.3	Dicromatos de potasio y anhídrido crómico	155
3.9.1.4	Acido y sales hipoclorosas	155
3.9.1.5	Clorito de sodio y dióxido de cloro	155
3.9.1.6	Cloratos	156
3.9.1.7	Peróxidos	156
3.9.1.8	Acido nítrico y óxido de nitrógeno	156
3.9.1.9	Sales de cobre	156
3.9.1.10	Fusión alcalina	156
3.9.1.11	Oleum	156
3.9.1.12	Ozono	156
3.9.2	Tipos de reacciones oxidativas	156
3.9.2.1	Deshidrogenación	156
3.9.2.2	Introducción de oxígeno	157
3.9.2.3	Deshidrogenación y oxigenación combinadas	157
3.9.2.4	Deshidrogenación y condensación molecular	157
3.9.2.5	Deshidrogenación, oxidación y rompimiento de enlaces C-C	157
3.9.2.6	Oxidación indirecta	158
3.9.2.7	Oxidación de olefinas	158

	Pág
3.9.2.8	Peroxidación 158
3.9.2.9	Oxidación de los grupos amino y sulfuroso 158
3.9.2.10	Combustión 159
3.9.3	Aspectos cinéticos y termodinámicos 159
3.9.4	Aplicaciones industriales 161
3.9.4.1	Acido cianhídrico y oxamida 161
3.9.4.2	Acetaldehído 163
3.9.4.2.1	A partir de etanol 163
3.9.4.2.2	A partir de acetileno 163
3.9.4.2.3	Por oxidación de alcanos C_3-C_4 163
3.9.4.2.4	Por oxidación en fase líquida del etileno 164
3.9.4.3	Acido acético 165
3.9.4.3.1	Por oxidación en fase líquida de hidrocarburos saturados 166
3.9.4.3.2	Por oxidación de n-buteno en fase líquida 168
3.9.4.3.3	Oxidación de metanol con CO 169
3.9.4.3.4	Por oxidación de acetaldehído 170
3.9.4.4	Acetato de vinilo 171
3.9.4.5	Oxido de etileno 172
3.10	ESTERIFICACION 174
3.10.1	Formación 174
3.10.2	Reacción fundamental 174
3.10.2.1	Proceso reversible 175
3.10.2.2	Efectos caloríficos 175
3.10.2.3	Esterificación e hidrólisis 175
3.10.2.4	Efecto de los radicales 175
3.10.2.5	Catálisis 175
3.10.2.5.1	Catalizador neutro 176
3.10.2.5.2	Recuperación 176
3.10.2.6	Mecanismo 176
3.10.3	Compuestos que se pueden esterificar 177

	Pág
3.10.3.1	Esteres 177
3.10.3.2	Amidas 178
3.10.3.3	Anhídridos de ácido 178
3.10.3.4	Sales metálicas y haluros de alquilo ... 179
3.10.3.5	Xentatos, ceteno o cetena 179
3.10.3.6	Hidrocarburos insaturados 179
3.10.3.7	Oxido de etileno 179
3.10.3.8	Nitrilos 179
3.10.3.9	Aldehídos 179
3.10.3.10	Alcoholes 179
3.10.3.11	Acidos inorgánicos 180
3.10.4	Utilización de ésteres 180
3.10.4.1	Intermedios 180
3.10.4.1.1	Disolventes 181
3.10.4.1.2	Esteres sólidos 181
3.10.4.1.3	Plastificantes 181
3.10.4.1.4	Resinas de poliéster 181
3.10.4.1.5	Esteres alquídicos 181
3.10.4.1.6	Esteres monómeros 181
3.10.4.2	Aplicación directa 181
3.10.4.2.1	Plastificantes 181
3.10.4.2.2	Lubricantes 181
3.10.5	El proceso de esterificación 181
3.10.5.1	Esterificación propiamente dicha 181
3.10.5.2	Neutralización 181
3.10.5.3	Separación 181
3.10.5.4	Purificación 181
3.10.6	Equipo 181
3.10.7	Aplicaciones industriales 182
3.10.7.1	Metacrilato de metilo 182
3.10.7.2	Acrilato de isopropilo 183

		Pág
3.10.7.3	Acetato de isopropilo	184
3.10.7.4	Acetato de Alilo	184
3.10.7.5	Ftalatos	185
3.11	POLIMERIZACION	187
3.11.1	Tipos de polímeros.....	187
3.11.1.1	Homopolímeros	187
3.11.1.2	Copolímeros	187
3.11.1.3	Heteropolímeros	188
3.11.2	Naturaleza de los polímeros	188
3.11.2.1	Peso molecular	188
3.11.2.2	Estructura molecular	190
3.11.2.2.1	Conformación	190
3.11.2.2.2	Configuración	190
3.11.2.2.3	Tacticidad	191
3.11.2.2.4	Forma estructural	192
3.11.3	Reacciones de polimerización	194
3.11.3.1	Por condensación o etapas	194
3.11.3.1.1	Características	194
3.11.3.1.2	Aspectos cinéticos y termodinámicos ...	195
3.11.3.2	Por adición o en cadena	196
3.11.3.2.1	Características.....	197
3.11.3.2.2	Tipos	198
3.11.4	Sistemas de polimerización	200
3.11.4.1	En masa	200
3.11.4.2	En solución	201
3.11.4.3	En suspensión	202
3.11.4.4	En emulsión	203
3.11.4.5	Interfacial.....	204
3.11.5	Aplicaciones industriales	204
3.11.5.1	Resinas termofijas y termoplásticas de ingeniería	204

	Pág	
3.11.5.2	Resinas termofijas	205
3.11.5.2.1	Poliuretanos	205
3.11.5.2.2	Resinas de úrea melamina	209
3.11.5.2.3	Resinas fenólicas	210
3.11.5.2.4	Resinas epóxicas.....	212
3.11.5.3	Resinas de ingeniería	213
3.11.5.3.1	Resinas de nylon	213
3.11.5.3.2	Policarbonatos	215
3.11.5.3.3	Acetato de polivinilo	216
3.11.5.3.4	Poliéster sulfonas aromáticas	216
3.11.5.3.5	Poliacetales	217
3.11.5.3.6	Poliésteres termoplásticos	218
3.11.5.3.7	Tereftalato de polibutileno	219
3.11.5.4	Fibras sintéticas	219
3.11.5.4.1	Fibras de poliéster	221
3.11.5.4.2	Poliamidas	224
3.11.5.4.3	Fibras acrílicas	227
3.11.5.5	Termoplásticos	228
3.11.5.5.1.1	Polietileno proceso de alta presión	228
3.11.5.5.1.2	Proceso de baja presión	229
3.11.5.5.1.3	Proceso de presión media	229
3.11.5.5.2	Plásticos vinílicos	230
3.11.5.6	Caucho sintético	233
4.	SITUACION MUNDICAL Y COLOMBIANA	236
4.1	PERSPECTIVAS DEL ACOPIO DE MATERIAS PRIMAS Y SUMINISTRO DE ENERGIA	236
4.1.1	Conversiones	236
4.1.2	Consumo mundial de energía	236
4.1.3	Participación porcentual de las principa- les fuentes primarias	237
4.1.4	Disponibilidad de cada fuente de energía .	237
4.1.4.1	Petróleo	237
4.1.4.1.1	En el mundo	237

	Pág	
4.1.4.1.1.1	Reservas probadas (1982)	237
4.1.4.1.1.2	Consumo actual	237
4.1.4.1.1.3	Reservas probables	237
4.1.4.1.1.4	Reservas probables y probadas	237
4.1.4.1.1.5	Evolución de la demanda	238
4.1.4.1.2	Situación Colombiana	238
4.1.4.1.2.1	Reservas probadas	238
4.1.4.1.2.2	Producción	238
4.1.4.1.2.3	Consumo	238
4.1.4.2	Gas natural	239
4.1.4.2.1	Reservas mundiales	239
4.1.4.2.2	Situación Colombiana	239
4.1.4.2.2.1	Reservas	239
4.1.4.2.2.2	Producción y consumo	239
4.1.4.3	Carbón	240
4.1.4.3.1	Reservas mundiales seguras y probadas(1982)	240
4.1.4.3.2	Reservas mundiales seguras	240
4.1.4.3.3	Consumo actual	240
4.1.4.3.4	Situación Colombiana	240
4.2	TENDENCIAS ACTUALES Y FUTURAS DE LAS IN- DUSTRIAS QUIMICAS ORGANICAS	241
4.3	LA INDUSTRIA QUIMICA EN COLOMBIA.....	244
4.3.1	Período 1940-1970	244
4.3.2	Período 1970-1975	246
4.3.3	Período 1975-1977	248
4.3.4	Período 1977-1980	248
4.3.5	Período 1980-1983	250
4.4	ANEXOS	252
4.4.1	Productos orgánicos e intermedios de mayor producción mundial	252
4.4.2	Productos orgánicos importados por Colombia en 1982	255

		Pág
4.4.3	Productos orgánicos producido por Colombia en 1981	261
4.4.4	Principales productos orgánicos exportados por Colombia en 1982	265
4.4.5	Sector químico y petroquímico Colombiano con potencial exportable.,.,.,.....	267
4.4.6	Acuerdos de integración relacionados con el sector químico y petroquímico.....	270
4.4.6.1	ALALC	270
4.4.6.2	Acuerdo de cartagena	273
4.4.7	Programa sectorial de desarrollo industrial petroquímico del grupo Andino	277
4.4.8	Pacto Andino. Programa Petroquímico	279
	Bibliografía	280

INTRODUCCION

Se acostumbra dividir la organoquímica en tres áreas:

- Producción de hidrocarburos de alta reactividad, materia prima de las posteriores reacciones de síntesis. Estos materiales se denominan productos básicos.
- Producción de compuestos de carácter químico mas heterogéneo, que incluyen en su estructura átomos diferentes de H y C. Se les llama productos intermedios por su característica de no ser de consumo masivo, sino materiales de transición entre los básicos y los terminados.
- Producción de compuestos de formulaciones específicas para que satisfagan ciertas necesidades de consumo. Son los productos finales de la organoquímica.

A partir de estos productos finales, y de sus diferentes formas de presentación y/o ensamble surge un grupo de actividades industriales que se ha llamado industria manufacturera.

La obtención de los productos básicos requiere del procesamiento de los recursos naturales tales como el petróleo y gas natural,

carbón y biomasa. Estas materias primas son a la vez fuente de productos básicos y de energía. Tal dependencia hace que la accesibilidad a fuentes de energía y materias primas y, consecuentemente sus precios, determinan el desarrollo de la tecnología predominante, así como el ímpetu o estancamiento de la industria organoquímica.

En el cuadro Nº 1 se describen algunos ejemplos que ilustran la secuencia que, desde materias primas hasta industria manufacturera, se ha escogido para el ordenamiento general de esta actividad industrial.

Cuadro Nº1 - Organoquímica- Clasificaciones

	M.Prima	P.Básico	P.intermedio	P.terminado	Ind.manufact.
P E T R O Q U I M I C A	PETROLEO Y GAS NATURAL	Parafinas	Olefinas	Polietileno	Construcción
			Oxido de etileno	Polietilenglicol	Pinturas
		Aromáticos	Metanol	Solventes	Automotriz
	CO	Fenol	Combustible	Resinas	Textiles
	H ₂	Acetato de vinilo	PVC	Poliuretano	
		Poliamidas	Poliestireno	DBS-Na	Detergentes
C O M P O S T R U C T I B I L I T A D O	CARBON	Acetileno	Acrilonitrilo	Fibras acrílicas	Textiles
		CO	Estireno, fenol, metanol.	Poliestireno	Adhesivos
		Aromáticos		Combustibles	
		H ₂			
A I G N I T O	BIOMASA	Etanol, metanol, CO,	Etileno, ac. acético, ac. grasos	acetatos -	Alimentos
		H ₂		Combustibles	Disolventes

1. MATERIAS PRIMAS

La producción de productos químicos orgánicos sintéticos comenzó en el siglo XIX cuando fue necesario fabricar colorantes a gran escala mas baratos que los naturales. De este modo aparecieron el nitrobenceno, la anilina por reducción de éste, y la síntesis de los colorantes de anilina.

El primer material utilizado para la síntesis orgánica fué el alquitrán de hulla y mas tarde, el gas de hornos de coque, subproductos de la industria siderúrgica. La organoquímica sinembargo se desarrolló a ritmos tales que esta producción fué insuficiente y surgieron nuevos tipos de materia prima: el petróleo y el gas natural.

Actualmente, y dada la preocupación por el agotamiento de estos recursos no renovables, se hacen esfuerzos por aprovechar otra clase de materia prima: la biomasa.

Todos estos materiales tienen su origen en la acción del sol, almacenada durante millones de años en los combustibles fósiles, o fijada por medio del carbono en la fotosíntesis.

La síntesis orgánica presenta desde este punto de vista singulares características: la enorme cantidad de sustancias que se pueden producir a partir de una misma materia prima, la posibilidad técnica de remplazar este material por otros que en ciertas circunstancias sean de mejor accesibilidad y la dependencia absoluta entre la energía y las materias primas.

1.1

GAS NATURAL

El gas natural se encuentra acumulado bajo tierra en depósitos de característica porosa pudiendo estar o no acompañando el petróleo. El gas de pozos secos es principalmente metano y etano: el gas húmedo, que procede de pozos de petróleo contiene hidrocarburos gaseosos $C_1 - C_4$ con gasolina ligera y agua. Las impurezas que le acompañan son principalmente dióxido de carbono, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, nitrógeno y algunas veces helio.

Las impurezas mas importantes que acompañan el gas natural son el agua y el sulfuro de hidrógeno. Para deshidratarlo se puede utilizar compresión, tratamiento con sustancias deshidratantes y refrigeración. En el primer caso, luego de la compresión se

remueve el agua por condensación de su vapor.

Como sustancias deshidratantes se han usado alúmina activada, silical gel, ácido sulfúrico y glicerina entre otros.

Para la separación del sulfuro de hidrógeno se utilizan los métodos industriales que se señalan para los gases de síntesis.

Los mas importantes productos que se obtienen del gas natural son combustibles, gasolina, gas licuado de petróleo (LPG), negro de humo, hidrógeno y productos petroquímicos.

Con este último propósito se utilizan el metano, etano, propano, butano, LPG y gasolina; separados como líquidos de gas natural por absorción con aceite seguida de fraccionamiento a presión.

Sin ser separados sus constituyentes puede ser usado como materia prima química por su transformación en gas de agua o de síntesis con todas las posibilidades que ofrecen estos productos (metanol, hidrógeno, gasolina, amoníaco, etc.) Por

pirólisis puede convertirse parcialmente en hidrogeno, metano, benceno y otros aromáticos.

1.2

PETROLEO Y PROCESOS DE REFINERIA

El petróleo es una mezcla inflamable de hidrocarburos de color oscuro, espesa, que se encuentra principalmente bajo tierra y que procesado proporciona fracciones que incluyen gas natural, gasolina, nafta, querosene, aceites lubricantes y combustibles, ceras parafínicas y una amplia variedad de productos derivados.

Ademas de los hidrocarburos, que son sus constituyentes principales tiene presente varias cantidades de derivados de hidrocarburos que contienen azufre, oxígeno y nitrógeno, gases disueltos y pequeñas cantidades de compuestos metálicos.

Aunque la relación entre las cantidades de hidrocarburos de diferente clase varía ampliamente entre petróleos de

distinta procedencia, todos ellos pueden ubicarse dentro de cinco clases principales:

- Hidrocarburos n-parafínicos. Desde C_4 hasta C_{33}

- Isoparafinas y parafinas ramificadas. Desde C_4 hasta C_{33} . Las isoparafinas son las que tienen un grupo CH_3 (metilo) unido al segundo carbono de la cadena; las ramificadas son las que tienen mas de un grupo metilo unido a diferentes carbonos de la cadena (o grupos alquilo). Las isoparafinas son las mas abundantes.

- Cicloparafinas - naftenos. Se han aislado hidrocarburos cíclicos con grupos metilo muchos de ellos. Las fracciones de bajo punto de ebullición tienen cantidades apreciables de ciclopentanos y ciclohexanos. Tambien hay bicicloparafinas que se encuentran principalmente en las fracciones de querosene y gas oil.

- Compuestos aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos son aquellos que tienen al menos un anillo bencénico en su estructura. Se presentan con mayor frecuen-

cia en fracciones de punto de ebullición superior a 190°C, para el caso de los de un anillo bencénico; los naftalenos (2 anillos) están presentes en los destilados medios y los aromáticos polinucleares (mas de dos anillos) están en las de mayor punto de ebullición.

Los petróleos se clasifican generalmente en:

- Parafínicos ligeros: crudos con bajo contenido de ceras.
- Parafínicos: con alto contenido en ceras y relativamente bajo contenido de asfalto en el residuo.
- Nafténicos o asfálticos: con bajo contenido en ceras y alto contenido de asfalto en el residuo.
- Aromáticos: crudos con alto contenido en aromáticos.

1.2.1 Procesos de refinería

Se describirán los procesos mas simples que ejecuta una

refinería, orientados a la obtención de productos básicos, fundamentalmente procesos de separación. Posteriormente se estudiarán con un poco más de detalle los procesos de importancia que, dentro de la generalidad de las reacciones de síntesis, ilustren situaciones particulares que realiza una refinería.

1.2.1.1 Destilación

El petróleo crudo se destila inicialmente a presión atmosférica en una o varias columnas de destilación con el propósito de separarlo en fracciones de puntos de ebullición más cercanos.

Esta destilación (straight - run, topping, skimming) tiene como productos laterales gasolina (que se estabiliza por la remoción de hidrocarburos de bajo peso molecular), nafta, gas oil y diesel.

El residuo de la destilación puede usarse como combustible, o puede cargarse a una unidad de destilación al vacío o a unidades de craqueo catalítico o hidrocraqueo. Si se decide craquearlo deberá hacersele previamente un tratamiento hidrogenante para remover metales y azufre.

La destilación al vacío se usa con el objeto de incrementar la cantidad de destilados medios y para producir bases para aceites lubricantes y asfalto. El producto de cabeza es el gas oil, el lateral la base para aceites lubricantes, y el de cola es el asfalto.

1.2.1.2 Procesos de conversión

La gasolina motor obtenida por los procesos descritos fue insuficiente para satisfacer la demanda presionada por el uso cada vez mayor de motores de combustión interna para autos y aviones. En los años 30 las refinarias recurrieron primero a procesos térmicos de disociación (craqueo) y luego al craqueo catalítico e hidrocrqueo.

1.2.1.2.1 Termocraqueo

Es una disociación radicalaria de hidrocarburos, realizada casi siempre a presión y a 400-500°C. Con el n-octano se puede explicar el principio de la reacción:



Las olefinas producidas inicialmente se polimerizaban

o alquilaban para producir gasolina. Actualmente el termocraqueo se usa como fuente principal de olefinas.

De acuerdo con la intensidad del craqueo hay dos procesos principales: el de baja intensidad (low severity, visbreaking) a menos de 800°C y con 1 seg. de permanencia, se utiliza para maximizar la producción de destilados medios; el de alta intensidad (high severity - coking) casi a 200°C y 0.5 seg. de permanencia. Este último produce coque como coproducto que tiene utilización como ánodos electrolíticos y para la manufactura de grafito sintético.

El steam cracking (disociación de vapor) es el proceso térmico en presencia de vapor de agua, usado básicamente para producción de olefinas cortas.

1.2.1.2.2 Craqueo catalítico

El craqueo catalítico sirve para transformar por diferentes formas de procesos las fracciones de destilación de temperaturas de ebullición elevadas en parafinas saturadas ramificadas, así como naftenos y aromáticos.

Generalmente el alimento es nafta y se producen además benceno, tolueno y xilenos (BTX) por deshidrogenación de naftenos.

Como catalizadores se prefieren los silicatos de Al con aditivos activantes de Cr_2O_3 ó MnO . Ultimamente se usan catalizadores de zeolita, que disminuyen la producción de coke.

Las condiciones del proceso son 400-500°C y una ligera sobrepresión de aire.

1.2.1.2.3 Hidrocraqueo

El craqueo catalítico en presencia de hidrógeno, o hidrocraqueo utiliza, además de las fracciones de elevado punto de ebullición, residuos pesados. La composición del producto depende del material de partida del tipo de catalizador empleado y se puede orientar hacia la obtención de LPG (liquefied - petroleum - gas), i-butano, gasolina, nafta hasta fuel oil.

No hay olefinas en el producto. Los catalizadores son sistemas bifuncionales de hidrogenación des-hidro-

genación (Co - Mo ó Pd - Pt) y componentes ácidos para craqueo (Al_2O_3 , SiO_2 , zeolitas). Las condiciones del proceso: 270 - 450°C y 80-200 bars.

El alimento debe tratarse previamente para la remoción de azufre que envenenaría el catalizador. Este tratamiento hidrogenante (hydrotreating - hydrofinning) así como el hidrocraqueo se volverán a estudiar en las reacciones de hidrogenación.

Existen otros procesos de refinería como los de separación y limpieza (absorción física y química, adsorción, extracción por solventes), isomerización, dimerización, alquilación, etc., mas específicos y que serán tratados (algunos) posteriormente.

1.2.2 Productos de refinería

Con el objeto de aclarar y justificar el uso posterior de los materiales, que procedentes del petróleo, se utilizarán para los posteriores procesos petroquímicos es conveniente definir y nombrar las fracciones y diversos productos que se obtienen en los procesos de separación:

Las fracciones mas importantes son:

1.2.2.1 Gas licuado de petróleo (LPG)

Constituido principalmente por los hidrocarburos gaseosos desueltos en el petróleo (metano e hidrocarburos parafínicos $C_2 - C_5$).

1.2.2.2 Gasolina cruda o nafta

Es la fracción de punto de ebullición comprendido entre 40º y 200ºC.

La nafta se purifica y divide en varias porciones:

1.2.2.2.1 Eter o bencina de petróleo, con p.eb entre 40º y 70ºC

1.2.2.2.2 Gasolina ligera, con p.eb entre 60º-110ºC (gasolina para motores de autos).

1.2.2.2.3 Gasolina pesada, con p.eb entre 110-200ºC (combustible para motores fijos).

1.2.2.3 Queroseno

Es el nombre general aplicado a fracciones refinadas

empleadas como combustibles para utensilios de calefacción, pequeños generadores de energía eléctrica que requieran menor volatilidad que la gasolina. Destilan entre 175º y 370ºC. Incluye:

1.2.2.3.1 Queroseno refinado, con p.eb entre 175º y 275ºC (aceite para lámparas).

1.2.2.3.2 Gasoil, gasóleo o aceite de gas. p.eb entre 250º y 360ºC. Se incluyen en esta fracción los aceites ligeros y el diesel. (El gasoil se incluye a veces como perteneciente al queroseno y otras como de la masa parafínica o aceites lubricantes).

1.2.2.4 Masa parafínica o fracciones lubricantes son las que tienen un punto de ebullición por encima de 350ºC. Se incluyen en esta parte los aceites lubricantes y la parafina sólida y la vaselina.

Estos productos (que destilan) se conocen como productos blancos.

1.2.2.5 Los productos negros o pez: Son los residuos de la destilación. Pertenecen a esta categoría los

combustibles (fuel oil, bunker) y el asfalto.

De las materias primas que ponen a disposición de la industria química las refinerías, la gasolina es la más importante (nafta). Por su craqueo, además de obtención de gasolina motor, se producen metano y olefinas (etileno, propeno, buteno y butadieno), así como aromáticos como benceno, tolueno y Xilenos (BTX).

De menor importancia son el fuel oil, gas de refinerías y coque de petróleo, que junto con el gas natural y carbón (y en proporción creciente la biomasa) constituyen el origen del gas de síntesis, que a su vez constituye la base de obtención de una cantidad cada día mayor de importantes intermedios y básicos como metanol, amoníaco, productos oxo, etc.

1.3 CARBON Y PRODUCTOS BASICOS

El carbón o hulla está conformado principalmente por materia orgánica de origen vegetal que ha sido alterada por la descomposición debida a la compresión y el calentamiento durante largos períodos de tiempo sumergido bajo la corteza terrestre. Además de

materia orgánica contiene constituyentes minerales de las plantas a partir de las que se formó e inclusiones de otras materias orgánicas encerradas durante su formación geológica.

Atendiendo a los elementos que lo constituyen el carbón está constituido principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y materiales minerales (cenizas). El contenido de cada uno de ellos puede medirse directamente (excepto el O_2 , que se determina por diferencia), mediante su análisis último.

Estos elementos se hallan unidos en forma de hidrocarburos aromáticos en combinaciones de grandes moléculas (peso molecular promedio 3.000, y por nuevas determinaciones incluso hasta 500.000).

Se reconocen en general tres clases de carbones. El lignito, que por hallarse mas superficialmente fué el que experimentó menor compresión; es de color pardo y se desmenuza fácilmente, proporciona poca energía por su combustión. El carbón bituminoso es de superficie negra y opaca; es menos frágil que el lignito y su poder calorífico es alto; un gran porcentaje del carbón

que se extrae es de esta clase. La antracita es dura, color negro y superficie brillante, de escasa humedad y alto poder calorífico.

Una separación mas científica de las clases de carbones exige referirlos a su análisis próximo que relaciona su humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas. Estos datos, junto con su valor calorífico permiten clasificarlo en cada una de las categorías descritas. Hay varios esquemas para esta ubicación. En el cuadro número 2 se clasifican de acuerdo al grado de carbonización.

.3.1 Productos de la refinación del carbón

Los procesos primarios de conversión del carbón que actualmente se utilizan son:

.3.1.1 Carbonización, coquización o destilación seca del carbón.

Este proceso debe definirse como el calentamiento del carbón en ausencia de aire en un perfil temperatura-tiempo predeterminado. Las grandes moléculas de hidrocarburos constitutivas del carbón por el proceso

Cuadro n°2 - CLASIFICACION DE CARBONES

Clase ^b	Grupo	%C fijo (Base LHC)		% mat. vol. (Base LHC)		valor cal. (Base LC)		Carácter aglomerante
		igual mayor que	igual menor que	igual mayor que	igual menor que	igual mayor que	igual menor que	
I. Antracítico	1. Meta-antracita	98	-	-	2	-	-	-
	2. Antracita	92	98	2	8	-	-	-
	3. Semiantracita	86	92	8	14	-	-	no aglom.†
II. Bituminoso	1. Bituminoso, bajos volát.	78	86	14	22	-	-	comunmente aglomerante
	2. Bituminoso, volát. medios	69	78	22	31	-	-	
	3. Bituminoso, altos volát. A	-	69	31	-	14.000*	-	
	4. Bituminoso, altos volát. B	-	-	-	-	13.000*	14.000	
	5. Bituminoso, altos volát. C	-	-	-	-	11.500	13.000	
III. Subbituminoso	1. Subbituminoso, A	-	-	-	-	10.500	11.500	no aglomer.
	2. Subbituminoso, B	-	-	-	-	9.500	10.500	-
	3. Subbituminoso, C	-	-	-	-	8.300	9.500	-
IV. Lignítico	1. Lignito A	-	-	-	-	6.300	8.300	-
	2. Lignito B	-	-	-	-	-	6.300	-

LHC : Libre de humedad y cenizas
 LC : Libre de cenizas
 * Todos estos carbones contienen menos de 48% de carbono fijo libre de cenizas, o bien, tienen mas de 15500 Btu/lb húmedo y libre de cenizas.
 † De ser aglomerante se clasifica en el grupo de bajos volátiles de la clase bituminosa.
 * Los carbones que tengan 69% o mas de carbono fijo en base LHC se deberán clasificar de acuerdo con el carbono fijo, sin tener en cuenta su valor calorífico.

- 17 -

de coquización a 1000^o-1400^oC se disocian y transpo-
nen. Los aromáticos de moléculas menores de los pro-
ductos de coquización se pueden aislar por métodos
especiales.

Del gas bruto o del gas de coquerías se aislan los
aromáticos por lavado de los gases con hidrocarburos
de ebullición alta (aceite de antraceno) o por ad-
sorción sobre carbón activo. La mezcla de los aromá-
ticos se destila luego del aceite de lavado o se de-
sorbe del carbón con vapor de agua. A continuación
se les libra de compuestos que contienen N y S así
como de hidrocarburos insaturados por refinación con
sulfúrico, o, en la actualidad por reacción hidroge-
nante catalítica. La posterior destilación propor-
ciona el "benceno bruto" compuesto por: (% en vo-
lumen).

Benceno	65	Tolueno	18	-Xilenos	6
Etil benceno	2	Aromáticos supe- riores	7	cabezas	2

En el residuo se encuentra la mayor parte del nafta-
leno.

El agua de coquería tiene 0.3% de una mezcla de compuestos que se pueden extraer con benceno (52% fenol).

En el alquitrán de hulla se encuentran los siguientes productos que se pueden extraer mediante destilación: (composición típica)

Límite de ebullición	Fracción	% en peso	Componentes principales
180°C	Aceite ligero	≤ 3	Aromáticos BTX
210	Aceite carbólico	≤ 3	Fenoles
230	Aceite de naftaleno	10-12	Naftaleno
290	Aceite pesado	7-8	Metilnaftalenos acenateno
400	Aceite de antraceno	20-28	Antraceno, fenantreno carbazol.
> 400	Asfalto	50-55	

Un posterior tratamiento de purificación (cristalización, extracción) permite enriquecer estas fracciones u obtener puros los componentes mas importantes. El propósito convencional de la coquización es la producción de coque; la producción de químicos es (era) secundaria.

1.3.1.2 Reacción del carbón con óxido de cal para obtener carburo de calcio como materia prima para la obtención

(con agua) del acetileno. Este proceso ha perdido importancia por el costo excesivo de producción en comparación con otras rutas de obtención de acetileno (procesos de craqueo).

1.3.1.3 Gasificación de carbón. Es la producción de hidrógeno y monóxido de carbono. Los procesos de gasificación se verán con el estudio de los gases de síntesis.

Teniendo el gas de síntesis, el próximo paso es la reacción del CO y el H₂, catalíticamente para formar los productos de síntesis requeridos. Una lista parcial de los productos de síntesis que se pueden hacer por esta ruta es:

Tecnología conocida: Amoníaco, metanol, oxo alcoholes, ácido acético, isocianatos (vía fosgeno), Fischer-Tropsch.

Tecnología en desarrollo: Etilen glicol (unión carbide), etanol (Unión carbide), etileno (Mobil), aromáticos (Mobil) acetato de vinilo (Halcon).

1.3.1.4 Licuefacción del carbón

Los principios básicos de la licuefacción de carbón fueron desarrollados antes de la II guerra mundial y fueron puestos en práctica comercial en esa guerra por industrias I.G. Farben.

Mientras el proceso Bergius usaba una hidrogenación catalítica directa, el proceso Pott-Broche usaba un lodo de carbón mas diluido en el aceite de reciclaje y la hidrogenación fué reservada para el extracto filtrado.

Una composición típica de los productos de una planta de hidrogenación de este tipo es:

<u>Producto</u>	<u>% en peso</u>
Fenol	1.9
o-cresol	0.2
m-y p-cresoles	2.4
xilenoles	1.6
<u>Aromáticos</u>	
Benceno	8.2
Tolueno	13.9

<u>Producto</u>	<u>% en peso</u>
Xileno	15.4
Aromáticos mezclados	6.8
Etilbenceno	2.8
Naftaleno	2.8
<u>L.P.G.</u>	16.4
Gasolinas	
Motor	15.6
Aviación	11.1

Las principales rutas de licuefacción de carbón que hoy se investigan en diferentes países son:

- Una versión del proceso Farben que mejora la proporción de combustibles.
- El proceso de carbón refinado por solvente (SRC) que usa simultáneamente licuefacción e hidrogenación. SRC-I es un proceso de hidrogenación/licuefacción suave capaz de producir combustible bajo en cenizas y azufre. SRC-II es un proceso de mayor severidad de hidrocraqueo con mayor proporción de combustibles.

- El proceso de licuefacción a dos etapas (TSL) que combina tecnología SRC-I seguida por craqueo catalítico para mejorar el producto. El combustible de primera etapa del SRC-I es un combustible libre de cenizas, de alto punto de ebullición, tipo residual, que selectivamente se hidrocraquea y desulfuriza en la segunda etapa para dar destilados ligeros (gasolinas) e intermedios químicos.

- El proceso H-Coal que tiene licuefacción e hidrogenación en una sola etapa en un reactor de lecho ebullente catalizado para producir combustibles destilados.

1.4

BIOMASA

La biomasa está constituida por los productos procedentes de la explotación agropecuaria, así como los residuos orgánicos que provienen de esta actividad o de su consumo por parte del hombre.

Estos materiales normalmente se han utilizado como fuente de alimentos y hasta hace poco la agroindustria era una actividad meramente extractiva. Sin embargo, dado su carácter de recursos renovables, se han

tomado materias primas cada vez mas atractivas, hecho que se ha acelerado por la escasez de petróleo que ha hecho que la diferencia de costos comparativa tienda a desaparecer rápidamente.

Debido a la escasez de alimentos sólo pocos materiales biomásicos se producen para su aprovechamiento como combustible o como fuente de productos básicos. Actualmente solo el azúcar y la madera tienen una aplicación directa importante con este propósito. El interés se ha enfocado principalmente en el aprovechamiento de residuos agrícolas o municipales.

1.4.1 Biomasa como fuente de energía

La biomasa representa una fuente potencial de energía con muchas ventajas:

- Es renovable.
- Su producción y posterior uso no altera los niveles naturales de dióxido de carbono.
- La conversión de desechos orgánicos reduce el impacto de estos en el medio ambiente.

Los procesos de conversión de biomasa en formas utilizables de energía son actualmente la combustión aeróbica, gasificación termoquímica, licuefacción termoquímica, fermentación y digestión anaeróbica. De estos procesos se obtienen una amplia variedad de productos como calor, vapor, gases de baja y alta energía y un amplio espectro de combustibles líquidos.

1.4.1.1 La combustión aeróbica o incineración consiste en la combustión del material. Normalmente la recuperación de calor de los gases de combustión se hace mediante la producción de vapor aprovechando su carga térmica; para el aprovechamiento doméstico de esta fuente de energía se utiliza el calentamiento directo. Los problemas principales de este sistema son la gran contaminación que produce y la imposibilidad de producción de combustibles almacenables. Solo se pueden aprovechar algunos tipos de desechos como la madera o materiales celulósicos (u orgánicos) secos.

1.4.1.2 En una instalación típica de gasificación la biomasa es mezclada con oxígeno y vapor a altas temperaturas y presiones, con tiempos de residencia de 10 a 20 minutos. Los productos son hidrógeno, monóxido de carbono,

metano y otros gases de hidrocarburos, amoniaco, líquidos, residuos carbonáceos y cenizas. El H_2 puede hacerse reaccionar catalíticamente con el CO para producir metanol.

La distribución proporcional de estos productos es compleja y depende tanto de las características del material de alimentación como de algunas de las condiciones del proceso. Así, si se desea maximizar la obtención de productos orgánicos condensables (aceites y alquitranes) los sólidos deberán calentarse a temperaturas moderadas ($\sim 600^\circ C$) y los productos gaseosos deberán enfriarse rápidamente. Se tendrán líquidos orgánicos altamente oxigenados si la materia prima es de carácter celulósico. Si, al contrario, se desea obtener una alta proporción de combustibles gaseosos no condensables (CO, H_2, CH_4) es necesario mantener a mayores temperaturas ($\sim 800^\circ C$) los gases y residuos carbonáceos de reacción y permitirles un mayor tiempo de residencia. Hay algunos productos que, aunque presentes en menor proporción, ocasionan problemas de polución y corrosión (HCl, NH_3, HCN, H_2S) encontrándose en las fases líquida y gaseosa de los productos de reacción. Los orgánicos condensables

presentes en el gas combustible están constituidos por mezclas oxigenadas de bajo peso molecular (ácidos, aldehídos y cetonas), aromáticos oxigenados, aceites aromáticos pesados y alquitranes.

Estos procesos de gasificación son costosos debido al manejo de las materias primas, su preparación (reducción de tamaño, peletización) y la purificación de los gases producidos.

Las mayores ventajas de los procesos de gasificación biomásica son:

- Producción de combustibles almacenables.
- Recuperación de residuos carbonáceos que pueden convertirse en carbón activado o gas de síntesis.
- Bajos costos de control de polución de aire.
- El residuo que produce (carbonáceo + cenizas) es mas aceptable ambientalmente que las cenizas obtenidas de la incineración.

- Altas eficiencias de conversión.
- Altas velocidades de conversión.

Sus principales desventajas son:

- Necesidad de alimentaciones de baja humedad (< 50%).
- Altas temperaturas.
- Altas presiones si se desea producir sustituto de gas natural (SNG).
- Diseño y operación complejas.
- Pobre control de la composición del gas debido a la variabilidad de la alimentación.
- Gases producidos de baja calidad.

1.4.1.3

La liquefacción termoquímica puede ser realizada de varias maneras. La primera requiere la pirólisis del material carbonáceo (no hay inyección de vapor ni de

oxígeno) para obtener de esta descomposición los combustibles (gases, líquidos y residuos carbonáceos) preferentemente líquidos, que posteriormente se separarán por licuefacción.

Otro proceso de licuefacción usa hidrogenación con solvente (similar a licuefacción o extracción hidrogenante del carbón) en presencia o no de catalizadores.

El tercer proceso de licuefacción utiliza el gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) que se genera en la pirólisis para convertirlo catalíticamente en metanol, gasolina u otros líquidos orgánicos ligeros.

1.4.1.4 La digestión anaeróbica o gasificación biológica ha sido un proceso muy popular desde hace algunos años en Europa. Así la planta de tratamiento de desechos municipales de Mogden en Londres ha producido mediante este proceso gas rico en metano ($600-700 \text{ Btu/pie}^3$) desde 1935; en Alemania la mayoría de las grandes ciudades han venido generando metano de sus desechos por un método similar desde comienzos de siglo.

Un sistema típico de gasificación biológica procesa biomasa de 90-95% de humedad por medio de un proceso continuo o semicontinuo con un tiempo de retención de 15 a 20 días. El reactor continuamente agitado permanece en condiciones anaeróbicas a unos 35°C; las bacterias anaeróbicas efectúan la conversión del 50% de la materia orgánica en metano y dióxido de carbono en una proporción 60/40.

Las principales ventajas de la digestión anaeróbica son:

- Se puede procesar material seco o húmedo.
- Los gases producidos son metano y dióxido de carbono.
- El proceso opera a bajas temperaturas y presiones.
- El diseño y operación son simples y poco costosas.

Las principales desventajas son:

- Bajas eficiencias de conversión.

- Producción de gran cantidad de residuos de alta humedad que no reaccionan.
- Bajas ratas de producción de gases.
- La biodegradabilidad de la alimentación es un factor importantísimo a considerar.

Recientemente se ha desarrollado un proceso que combina la digestión anaeróbica con la gasificación de los residuos que de ella proceden (previo secado) llamado gasificación biotérmica, que aún está a nivel de plantas piloto.

1.4.1.5

Por fermentación se entiende, en el estricto sentido de la palabra, la degradación de un hidrato de carbono con liberación de energía y sin consumo de oxígeno. Fermentaciones de este tipo son la fermentación alcohólica y la láctica (glucólisis). En un sentido mas amplio se distinguen la fermentación genuina los primeros pasos de la reacción, mientras que las fases avanzadas se basan en procesos oxidativos especiales. Antes de 1860 esta técnica, practicada con éxito por miles de años, no tenía sustento teórico conocido y

fué solo hasta después del descubrimiento de Pasteur cuando se aceptó que los microorganismos eran los agentes causantes de la reacción. Solo hasta después de 1940 la fermentación ha adquirido importancia industrial para la producción de etanol, n-butanol, acetona y ácido láctico. Desde 1950 la gran economía obtenida por otros procesos de síntesis originados en las olefinas producidas por el craqueo catalítico del petróleo redujo la importancia de esta industria.

En la producción de recursos energéticos tienen hoy marcada importancia dos productos que se pueden obtener mediante la fermentación: etanol y metanol. El etanol puede producirse a partir de una gran cantidad de materiales biomásicos (azúcares, almidones y celulosa), su tecnología es sencilla y está disponible. El metanol se puede obtener a partir de la madera (o de gas de síntesis de materiales biomásicos) pero este proceso no ha demostrado ser económico hasta la fecha. Aparentemente en climas templados el etanol de fermentación es de potencial limitado a menos que se reduzcan de manera importante los costos de producción.

En áreas tropicales, pródigas en calor y humedad, el cuadro cambia dramáticamente. En Brasil, donde es posible producir cuatro cosechas al año el gobierno ha impulsado su producción y espera disponer de unas 300 destilerías que produzcan entre 15 y 30 mil millones de litros de etanol en 1985. Esperan ser independientes de importaciones petrolíferas por 1990. Volkswagen y Fiat fabrican allí automóviles equipados para quemar etanol.

El etanol tiene un grado antidetonante superior al de la gasolina. Su contenido energético por unidad de volumen es un poco mayor que la mitad del de la gasolina.

El metanol, bien sea producido por fermentación o por gas de síntesis (biomásico o de carbón) es un producto de gran futuro como sustituto parcial de la gasolina (15% en vol máx) en especial en países de mayor tecnología.

1.4.2

Biomasa como fuente de productos básicos

En este campo la importancia actual de la biomasa es reducida. Hay que tener presente sin embargo que la

mayoría de los materiales empleados como fuentes de productos básicos son no renovables y son simultáneamente usados para el suministro de energía. En la medida que se agoten se elevará dramáticamente su costo, lo que hará que la sustitución de químicos procedentes de biomasa crezca constantemente en el futuro inmediato.

El etileno, por ejemplo, es el líder de los productos petroquímicos respecto de su volumen de producción, valor de ventas y número de productos derivados. En Estados Unidos y Europa la demanda de etileno es de más de 10 millones de toneladas por año; su precio es de 0.44 US\$/kg con tendencia a subir por la escasez de gas natural que forzará a un mayor uso de gasoil o nafta en reemplazo de los materiales más baratos como etano y propano (de G.N.).

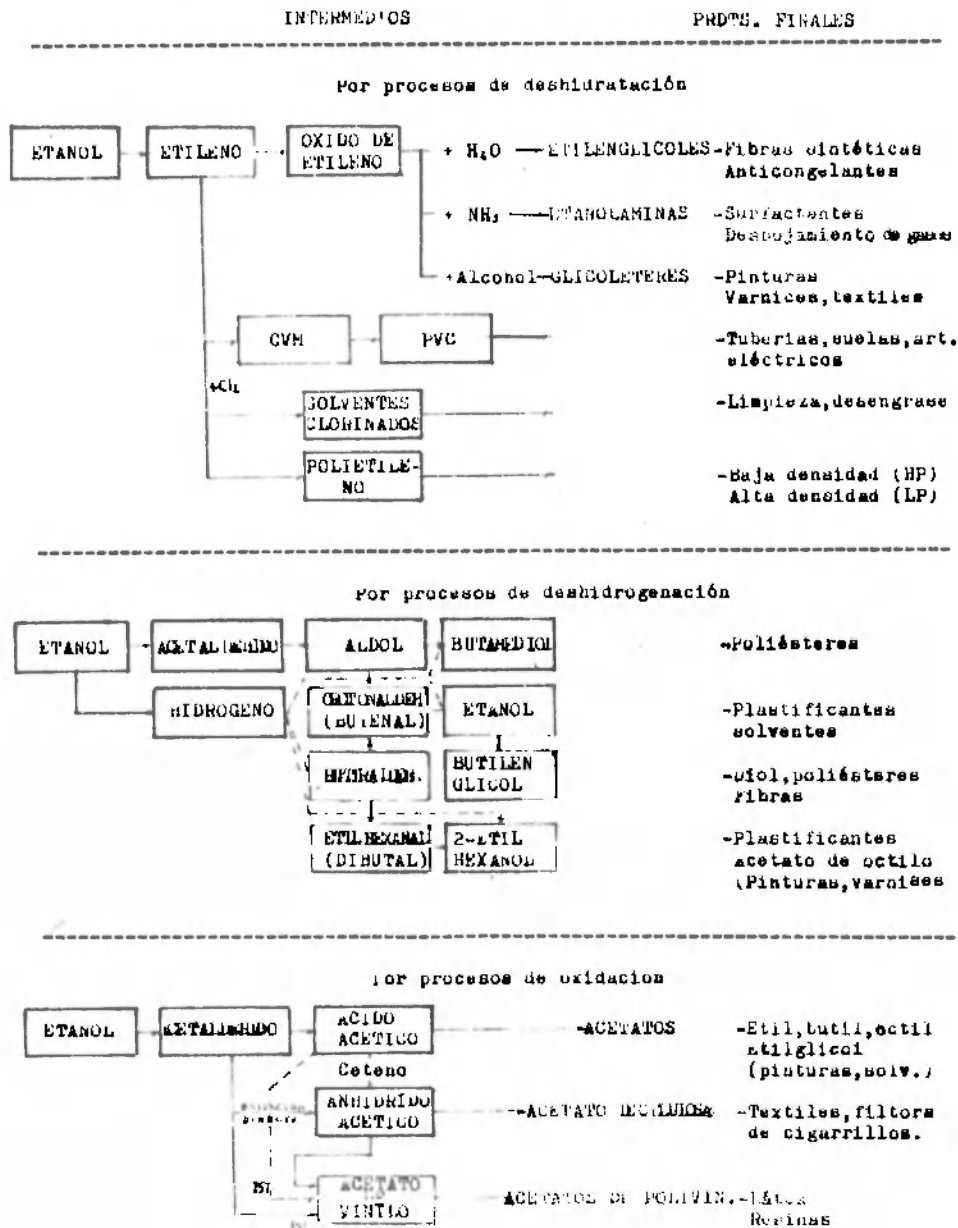
El etanol puede convertirse rápidamente a etileno usando un proceso catalítico.

La sustitución que se prevee no está impulsada meramente por motivos económicos sino que las influencias sociopolíticas y militares también son factores im-

portantes. De todos modos deberá ser gradual.

Para ilustrar las posibilidades del etanol veamos el siguiente cuadro: (Nº3)

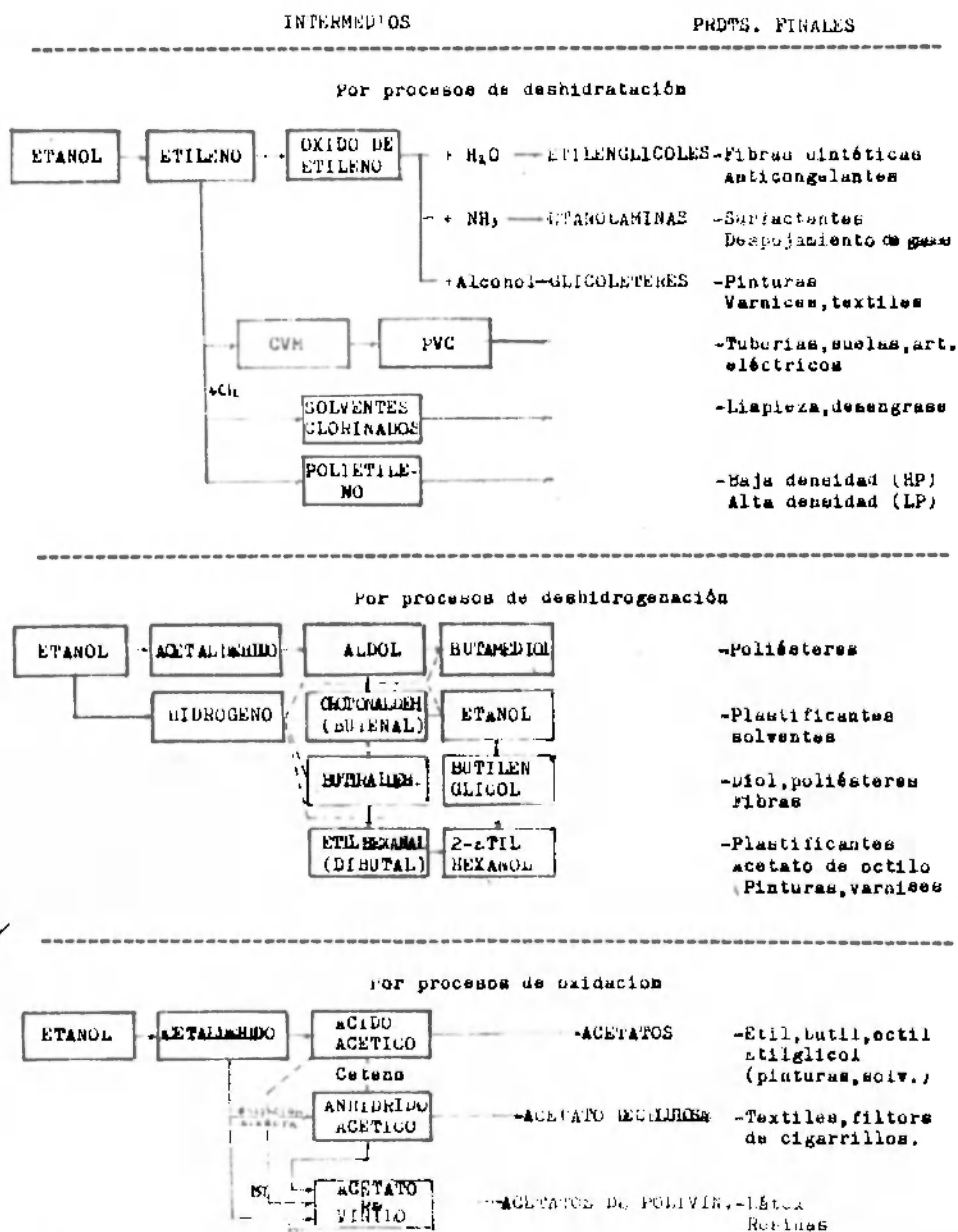
ALCOHOL DE BIOMASA - PRODUCCION DE QUIMICOS A PARTIR DE ETANOL



portantes. De todos modos deberá ser gradual.

Para ilustrar las posibilidades del etanol veamos el siguiente cuadro: (Nº3)

ALCOHOL DE BIOMASA - PRODUCCION DE QUIMICOS A PARTIR DE ETANOL



La fermentación proporcionó en 1981 aproximadamente 5×10^9 kg de productos químicos en los Estados Unidos (butadieno, butanol, acetona, isopropanol, etanol, metil etil cetona, glicerol y anhídrido maléico), lo que significa menos del 10% del volumen total de producción de esos materiales. Para el etanol se presenta la circunstancia mas novedosa: el alcohol industrial producido por fermentación se incrementó de 10 a 30% entre 1974 y 1976. En 1977 en el mundo la proporción de sintético a biomásico fué de 40/52. Esta tendencia aún continúa en el mundo por estos días.

El ingreso de los productos básicos a partir de biomasa en el mercado deberá ser precedido por un gran esfuerzo de investigación e innovación, en los campos de ingeniería química y bioquímica así como microbiología y genética. Para el caso de la fermentación por ejemplo la clave del problema se encuentra en la mejora de la eficiencia energética: alrededor del 70% de los costos de vapor de una planta de producción de etanol anhidro está en la sección de destilación. Se deberán mejorar el uso de la energía en estos equipos o idear nuevos procesos de separación de menor consumo. Así mismo los bioreactores

deberán volverse continuos y la remoción del etanol por fermentación al vacío será indispensable para reducir la inhibición de la levadura. La investigación microbiológica busca hoy levaduras y sustratos bacteriales de mayor termotolerancia.

Los carbohidratos tales como la celulosa y hemicelulosa, aunque no procesables tan rápidamente como los azúcares, son también muy abundantes. Alrededor de 2×10^{10} toneladas por año de carbón de un contenido energético de 3×10^{21} J se fijan por fotosíntesis; esto es aproximadamente 10 veces la energía que se usa en el año. La lignocelulosa es un material de gran potencial para el desarrollo de biotecnología nueva para la producción de químicos y combustibles.

Para la producción de azúcares a partir de la celulosa se habrán de superar dos problemas principales: la separación de la lignina que siempre la acompaña y la cristalización que hace de la celulosa resistente al ataque enzimático. El proceso clásico de Schoeller Madison que utiliza la dilución en medio ácido para la hidrólisis da una conversión muy baja y una reducida concentración de azúcares. El único proceso en

uso actualmente en Estados Unidos (1931) es el proceso EMERT que usa desechos municipales hidrolizando su celulosa o hemicelulosa y fermentando inmediatamente los azúcares generados (de una tonelada diaria de basura con un 55% de celulosa se producen entre 190 - 300 L/d de etanol).

Los pastos, con menor contenido de lignina que la madera, pueden ser una fuente potencial de productos químicos. El costo de producción de etanol por esta ruta es aún alto (0.43 US\$/L -1981-) pero puede ser reducido mediante el uso de pastos diferentes o no convencionales.

Finalmente, la producción de hidrocarburos a partir de plantas o microbios, es otro frente interesante de trabajo. Se hacen grandes esfuerzos investigativos de diversas especies de algas, hongos y bacterias que producen hidrocarburos y proteínas. Existen además plantas (vegetales) productoras de hidrocarburos como la "Euphosbia" cultivada en Morocco antes de la II guerra por los franceses que produce 3ton/hectárea. En estos campos tiene relieve importancia la tecnología genética para desarrollar especies con

mayores productividades. La nueva ciencia de la biotecnología, que integra el trabajo de la ingeniería con la genética y la bioquímica, emerge actualmente con un potencial tan promisorio como hace ya algún tiempo lo hizo la electrónica y la industria de los computadores.

2. PRODUCTOS BASICOS

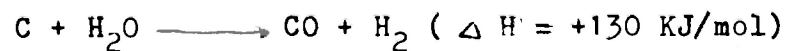
2.1. GAS DE SINTESIS

Se denomina gas de síntesis a una mezcla de gases en la que predomina CO y H₂. También hay una mezcla de N₂ y 3H₂ que se usa para la síntesis del amoníaco que tiene idéntica denominación.

2.1.1. Producción de gas de síntesis

2.1.1.1. Por gasificación del carbón

Se puede considerar como la reducción del agua con carbono según:



Para la gasificación del carbón se necesita elevado suministro de calor y alta temperatura (no inferior a 900° o 1000°C).

Hay actualmente tres procesos que se utilizan; en el siguiente cuadro se establecen sus principios básicos:

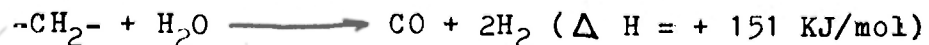
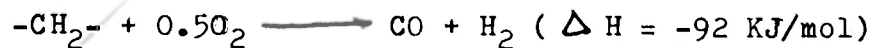
<u>Gasificación</u>	<u>Descripción</u>
Winkler	Generador de lecho fluidizado con H ₂ O, sin presión (800° - 1100°C)
Kopperz-totzek	Nubes de polvo con O ₂ +H ₂ O, sin presión (1600°C)
Lurgi	Lecho sólido móvil a 20-30 bars y 600-750°C para desgasificar y 1200°C para la gasificación.

En estos procesos se gasta 1/3 del carbón para generar el vapor o el calor necesarios para el proceso de gasificación.

2.1.1.2

Por disociación de gas natural y de petróleo

El proceso es análogo a la gasificación del carbón:



Hay dos procesos diferentes: