

2.1.1.2.1

Método de escisión por vapor (steam reforming)

Consiste en una disociación catalítica en presencia de agua; emplea hidrocarburos con puntos de ebullición hasta 200°C. Primero se desulfura la nafta con H₂ (400°C) con catalizador de CoO - MoO₃/Al₂O₃; el SH₂ generado se absorbe sobre ZnO.

La segunda etapa es la de escisión en reformador primario con Ni-K₂O/Al₂O₃ como catalizador (700-830°C y 15-40 bars). Finalmente, hay una reescisión auto-térmica con catalizador de Níquel resistente a altas temperaturas (1200°C) - proceso de la ICI-

2.1.1.2.2

Proceso de escisión autotérmico en donde el calor necesario procede de la combustión parcial del producto a gasificar. Pueden utilizarse todos los hidrocarburos como materia prima, desde metano hasta fuel oil pesado. Las materias primas de partida precalentadas reaccionan con escasez de O₂ y H₂O sin catalizador (30-80 bars y 1200-1500°C). El calor generado se usa para la escisión por vapor de los hidrocarburos. El hollín que se forma se lava con H₂O o aceite, y se peletiza. (proceso shell).

2.1.2

Purificación del gas de síntesis

Se deben separar las impurezas de H_2S , COS y CO_2 ; esto se obtiene con lavado a presión con metanol, poliglicol-dimetiléter, sulfolan/diisopropilamina/ H_2O , u otros numerosos disolventes orgánicos o inorgánicos.

La regeneración de los sistemas de absorción y adsorción se efectúa generalmente por desgasificación a alta temperatura; el H_2S se convierte en azufre elemental en hornos claus, de donde resultan cantidades considerables de azufre.

2.1.3

Aplicaciones del gas de síntesis

2.1.3.1

Materia prima química para la síntesis de:

2.1.3.1.1.

Metanol

2.1.3.1.2

Aldehídos/alcoholes de olefinas (por hidroformilación).

2.1.3.1.3

Hidrocarburos según Fischer-Tropsch

2.1.3.2 Para la obtención de monóxido de carbono e hidrógeno.

2.1.3.3 Para la obtención por metanación de gas natural sintético (SNG) para abastecimiento de energía.

2.1.3.4 Como gas reductor para la obtención de hierro bruto.

2.2

OLEFINAS

Las tres olefinas mas importantes que se usan en la producción de orgánicos con etileno, propileno y butadieno.

2.2.1

Etileno

El etileno es el producto básico de la síntesis orgánica actualmente, siendo materia prima de mas del 40% de los productos de esta industria.

No hay usos directos para el etileno ni se usa como combustible.

Durante los 50s y los 60s la materia prima para la producción de etileno fué (en E.U.) el etano, se-

guido por el propano. La situación ha cambiado dinembargo desde 1970; aunque el etano es aún su fuente mas importante, la gasolina y el gasoil adquieren cada vez mayor importancia.

El proceso de producción es el de crackeo y, dependiendo de la materia prima se obtendrán diferentes rendimientos como se observa en la siguiente relación (% típicos)

<u>Alimentación</u>	<u>% peso de etileno</u>
Etano	78
Propano	41
n- butano.	37
Nafta	30
Gas oil	25

La producción mundial de etileno era en 1978 de 50×10^9 kg/año aproximadamente.

2.2.2

Propileno

El propileno ha comenzado a desempeñar un papel cada vez mas importante en la industria química desde que se puede obtener a partir de las fracciones

de crudo y gas natural. Su crecimiento como materia prima para síntesis ha sido mayor que la del mismo etileno.

Así como el etileno se obtiene de disociación térmica de hidrocarburos saturados como coproducto de su producción o bien independientemente a partir de gases de refinería.

2.2.3

Butadieno

Así como el propileno, el butadieno es un coproducto de la producción de etileno. La relación normal de etileno a butadieno es de 1: 0.08.

Se produce también por deshidrogenación de n butano y butenos

2.2.4

Olefinas superiores

En las olefinas con número de átomos superior a cuatro aumenta rápidamente el número de isómeros. Así, las mezclas como las que se producen en los procesos de craqueo no se pueden desdoblar en sus componentes técnicamente.

Solo algunos componentes tienen interés industrial. Así de la fracción C-5 de disociación de la nafta (n-pentano, i-pentanos, n-pentanos, i-pentanos, isopreno, etc) solo se aislan en cantidad el isopreno y el ciclopentadieno. De las olefinas de mayor número de carbonos (hasta C-18 con aplicación industrial) no se aislan componentes, sino fracciones de homólogos: C₆ - C₉, C₁₀ - C₁₃, C₁₄ - C₁₈. Esto para el caso de olefinas no ramificadas. Por el contrario, las olefinas ramificadas se puede realizar un aislamiento limitado entre un número de isómeros.

Las olefinas C₆ - C₁₀ por hidroformilación e hidrogenación dan alcoholes oxo utilizados como plastificantes o como intermedios para su preparación. Las olefinas C₁₀ - C₁₃ se usan para la alquilación del benceno. Las de C₁₄ - C₁₈ se sulfuran para producir alquensulfonatos (detergentes).

2.2.5 Usos de las olefinas

2.2.5.1 Etileno

Producción de: óxido de etileno

Cloruro de vinilo

Etil benceno

Etanol

Acetaldehído

Acetato de vinilo

Acido acrílico

Polietileno

2.2.5.2 Propileno

Producción de: Oxido de propeno ----> acetona

Acrilonitrilo

Cloruro de alilo

Isopropanol

Cumeno

Polipropileno

2.2.5.3 1,3-Butadieno

Caucho estireno-butadieno (SBR)

Polibutadieno (BR)

Adiponitrilo

Cloropreno

Polímeros ABS

2.3 ACETILENO

La importancia del acetileno como producto básico

ha decaído en la medida que se introdujeron las olefinas, mas baratas (hoy) mas accesibles y mejores para su tratamiento.

Actualmente, en los países industrializados la mayor parte del acetileno proviene de procesos de craqueo(1.2.12.1) y sólo una pequeña parte del carburo cálcico. Una planta de 1.3×10^4 lb/año de etileno a base de nafta, producirá como coproducto, una cantidad entre 13 y 32 millones de lb/año. Este acetileno se remueve bien por hidrogenación o por extracción. La hidrogenación le transforma en etano; la extracción se realiza por solventes como acetona, N-metilpirrolidona (NDR) y dimetilformamida (DMF)

El proceso del carburo cálcico(1.3.1.2) se sigue utilizando en Africa del Sur, Australia e India que disponene de carbón y electricidad muy baratos.

2.3.1

Aplicación del acetileno

Se pueden obtener intermedios de gran volumen de producción como acetaldehído ,cloruro de vinilo(3.6.9.6.1) , acetato de vinilo (3.10.7.3) -

y disolventes clorados que se fabrican hoy preferencialmente del etileno.

Se utiliza también para la producción de 1,4 butanodiol

2.4

Alcoholes

Los alcoholes de mayor importancia comercial son metanol, etanol, isopropanol y los butanoles

2.4.1

Etanol

Puede producirse por vía sintética o a partir de biomasa. De la biomasa se puede obtener de materiales que contengan azúcares, almidón o celulosa.

Las posibilidades del etanol como materia básica se pueden observar en el cuadro No.3

2.4.2

Metanol

Tiene igualmente posibilidades de producirse de las dos formas (ver apartado 3.1.3.4.2)

2.4.3

Isopropanol

Ver apartado 3.4.3.1.1

2.4.4

Butanoles

Se utilizan para obtener metil etil cetona y para terbutilación de aromáticos. Se emplean directamente como disolventes y antidetonantes,

2.5

AROMATICOS

Los aromáticos de mayor importancia son el benceno, tolueno, los o-, m- y p- xilenos y el etilbenceno. Constituyen las materias primas químicas mas usadas; en Europa Occidental, en 1976 constituían en peso el 31% de todos los plásticos, el 66% de los productos de caucho sintético y el 77% de todas las fibras sintéticas.

Se obtienen casi exclusivamente del carbón y petróleo mediante procesos de transformación térmica o catalítica en las coquerías y refinerías. El alquitrán de hulla, el agua de coquerías y los gases de coquización de hulla, que son históricamente las fuentes de aromáticos mas importantes, cada vez se producen menos. La producción mundial de aromáticos fue, en 1976 de 30 millones de toneladas. De esta cantidad el 90% procedía del petróleo.

2.5.1 Aromáticos del carbón

Por la coquización de la hulla se pirolisan a alta temperatura los aromáticos superiores formándose gas de coquería, agua de coquería y alquitrán. Del gas de coquería se aíslan los aromáticos BTX (benceno, tolueno, xilenos) por lavado y posterior purificación con H_2SO_4 o hidrogenación; del agua de coquería se realiza el aislamiento de fenol, cresol y xilenol por extracción con disolventes y del alquitrán se separan por destilación.

2.5.2 Aromáticos del petróleo

Se obtienen aromáticos del petróleo por el tratamiento de reformado (reforming) y pirolizado de la bencina. El reformado utiliza petróleos parafínicos o nafténicos y consiste en un conjunto de aromatizaciones (deshidrogenaciones) y ciclaciones sobre catalizadores como $pt/Al_2O_3.SiO_2$ para obtener una fracción rica en aromáticos que se separa por destilación, especialmente adecuada para obtener tolueno e isómeros del xileno.

La bencina de pirólisis procede del craqueo con vapor o "steamcracking" de nafta para obtener etileno,

propeno y olefinas superiores. Se obtiene un producto rico en benceno.

2.5.5 Aplicaciones de los aromáticos

2.5.3.1 Benceno

Etil benceno (3.3.4.2), estileno

Cumeno, fenol (3.4.3.3)

Ciclohexano

Nitrobenceno (3.5.4.1)

Anhídrido maléico

Dodecilbenceno (3.3.4.5)

2.5.3.2 Tolueno

Isocianatos

2-4 Toluendiamina

Benceno

2.5.3.3 Xilenos

Anhídrido ftálico

Acido tereftálico

Dimetil tereftalato (DMT) (3.10.7.5)

3.

OPERACIONES UNITARIAS DE SINTESIS ORGANICA

Los procesos unitarios de síntesis orgánica son:

- Hidrogenación
- Síntesis con monóxido de carbono
- Alquilación
- Nitración
- Sulfonación y sulfatación
- Halogenación
- Aminación
- Hidrólisis
- Oxidación
- Esterificación
- Polimerización

3.1

HIDROGENACION

Se entiende por hidrogenación la reacción que ocurre entre un compuesto con el hidrógeno. Generalmente utiliza catálisis.

2 - 2

3.1.1

OBTENCION DEL HIDROGENO

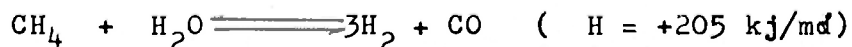
El hidrógeno se encuentra en los combustibles fósiles y en el agua, de los que se puede obtener en grandes cantidades.

3.1.1.1

Procesos petroquímicos de obtención del hidrógeno

En 1974 el hidrógeno de origen petroquímico fue cerca del 78%, del cual 48% procedía de petróleo bruto y el 30% del gas natural. La escición con vapor (steam reforming) de hidrocarburos será el proceso primario de producción de hidrógeno hasta el año 2000 por ofrecer el menor costo de inversión y producción.

La escición con vapor de hidrocarburos es una reducción del agua por el carbono de los materiales orgánicos. En el caso del metano:



En el caso del metano $1/3$ del hidrógeno producido procede del agua; la proporción aumenta cuando se emplean hidrocarburos mas pesados.

En una refinería se producen necesariamente otras cantidades de hidrógeno por la transformación de fracciones ligeras (ciclación y aromatización). Esta producción generalmente se destina para uso propio en el refinado hidrogenado e hidrocraqueo (hidrofining, hidrotreating e hidrocraking).

El H_2 se aísla del gas de síntesis requiere de una secuencia de procesos:

Separación de H_2S y COS , conversión de CO , separación del CO_2 , separación de trazas de CO ($CH_4 + H_2O$).

La separación del hidrógeno del gas de refinería se hace por condensación fraccionante a baja temperatura o por adsorción en tamices moleculares.

3.1.1.2 Procesos carboquímicos

A partir de la gasificación del carbón y coque (gas de horno) se obtuvo el 16% de hidrógeno en el mundo en 1974. (total $270 \times 10^9 M^3$). Luego de la obtención

de gas de síntesis el proceso es idéntico al relacionado en 1.3.1.3.

3.1.1.3 Proceso electroquímico

Se puede obtener a partir de H_2O , HF, HCl/H_2O o $NaCl/H_2O$. En 1974, sólo el 3% del hidrógeno se produjo por estos métodos. Los continuos avances en la tecnología hacen cada vez mas barato este método (Hoy es 3 veces mas caro que en 3.1.1).

Aplicaciones del hidrógeno: (en %)

	MUNDIAL		ESTADOS UNIDOS		
	<u>1970</u>	<u>1974</u>	<u>1975</u>	<u>1980</u>	<u>1985</u>
--Síntesis de amoníaco	59	54	60	59	56
--Refinación de petróleo ⁽¹⁾	24	22	26	27	29
--Para metanol	7	6	10	10	11
--Otros usos (2)	10	18	4	4	4

(1) Tratamiento hidrogenante, desulfuración, hidrocraqueo.

(2) Oxo-alcoholes e hidrogenaciones (ej benzol a ciclohexano, nitrobenceno a anilina).

3.1.2

CATALIZADORES

En los procesos de refinación del petróleo se utilizan catalizadores de función dual que proporcionan a la vez amplia área para el sitio de craqueo y el sitio de hidrogenación-deshidrogenación. El constituyente de hidrogenación-deshidrogenación es usualmente de cobalto, níquel, molibdeno, tungsteno, vanadio, paladio, platino o algunos de sus óxidos (se pueden usar combinaciones de dos o mas componentes).

Los metales básicos se pueden convertir de óxidos a sulfuros por tratamiento previo con sulfuro de hidrógeno o por tratamiento con alimentación rica en azufre. Pueden usarse además metales nobles en forma metálica o de sulfuro.

Para proporcionar una área suficiente pueden presentarse en forma de coloide, esponja, esquelético o pulverizado; se requiere de un soporte que proporcione estas estructuras como alúmina, carbón activado, tierra de infusorios, tamices moleculares y zeolita. Además del aumento del área se mejoran otras características del catalizador para una operación dada como por ejemplo mayor tolerancia al nitrógeno orgánico o

al amoníaco, bajas ratas de desactivación, etc.

Probablemente la diferencia mayor entre los catalizadores amorfos y los de tamices moleculares es la de la mayor acidez de los últimos.

En la producción de metanol se utilizan varias capas de óxidos metálicos como $\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, CuO , $\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Para la hidrogenación de grasas se utilizan generalmente catalizadores a base de níquel (formiato de Ni p.ej).

3.1.3

CLASES DE REACCIONES DE HIDROGENACION

Se reconocen dos clases de hidrogenación:

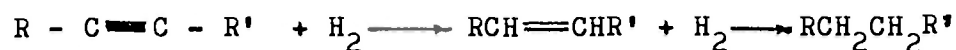
- Hidrogenación propiamente dicha, donde el hidrógeno simplemente se adiciona a la molécula.
- Hidrogenólisis o hidrogenación destructiva en donde, a causa del hidrógeno la molécula se rompe.

Se incluyen acá reacciones de isomerización, ciclización que ocurren en la presencia de hidrógeno molecular y catalizadores.

→ 3.1.3.1 Reacciones de hidrogenación:

→ 3.1.3.1.1 Reacciones de acetilenos

Estos compuestos adicionan rápidamente 2 moles de hidrógeno para dar los derivados saturados correspondientes:



El catalizador es generalmente Nickel Raney

→ 3.1.3.1.2 Reacciones de olefinas

También reaccionan fácilmente con el hidrógeno en presencia de catalizadores de níquel o paladio. Para evitar la reacción de hidrogenólisis se requiere de una temperatura lo mas baja posible. Las olefinas $C_2 - C_5$ se hace la reacción en fase de vapor.

→ 3.1.3.1.3 Reacciones de diolefinas

Limitando la cantidad de hidrógeno y las condiciones de severidad, estos compuestos se pueden hidrogenar hasta mono-olefinas. Sin embargo es inevitable que resulte una mezcla de las dos posibles mono-olefinas. La elección del catalizador y condiciones de reacción

determinan la selectividad de los productos.

3.1.3.1.4 Reacciones de aromáticos

Se refiere por lo general temperaturas superiores a los 180°C para hidrogenar completamente estos compuestos sobre catalizadores de níquel. Puede realizarse en fase líquida o gaseosa. Se utilizan además catalizadores a base de platino y radio.

3.1.3.1.5 Reacciones de carbonilos

(Aldehídos y cetonas). Estos compuestos se reducen con facilidad por su hidrogenación catalítica en presencia de catalizadores suaves. El producto es el alcohol primario o secundario correspondiente:

$RCOR' + H_2 \longrightarrow RCHOHR'$, donde R es un grupo alifático y R' puede ser lo mismo o un átomo de hidrógeno. En general los aldehídos se reducen más rápido que las cetonas.

3.1.3.1.6 Reacciones de ésteres y ácidos

La ecuación general para la reacción de estos compuestos es:

$\text{RCOOR}' + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{R}'\text{OH}$, donde R es usualmente un grupo alifático y R' puede ser lo mismo o un hidrógeno. La reacción es reversible y el mayor rendimiento en producto se obtiene a altas temperaturas. Se usan catalizadores de Ni, Cu, Cr, Zn solos o en mezcla con sus respectivos óxidos.

3.1.3.2 Reacciones de hidrogenólisis:

3.1.3.2.1 De rompimiento de enlaces carbono-carbono

Los hidrocarburos cíclicos pueden abrir sus anillos por la presencia de hidrógeno y catalizadores. El ciclopropano y el ciclobutano reaccionan rápidamente, pero los cíclicos de 5 y 6 carbonos no se afectan sino por las descomposiciones degradativas usuales a altas temperaturas.

Las parafinas y los hidrocarburos parafínicos, por la acción combinada del hidrógeno, catalizadores y calor pueden sufrir ciertas rupturas que incluyen el rompimiento de cadenas lineales o de anillos. Los productos son moléculas menores de mayor estabilidad y claro está, de un mayor porcentaje de hidrógeno que el material original. Estas reacciones son de gran

importancia técnica y son probablemente las que ocurren en la hidrogenación de residuos pesados de petróleo (aceites asfálticos o aromáticos) en donde se obtienen productos volátiles estables como gasolina y querosene.

3.1.3.2.2 De rompimiento de enlaces carbono-oxígeno

Estos enlaces, presentes en alcoholes éteres y compuestos heterocíclicos entre otros, pueden también romperse por el hidrógeno.

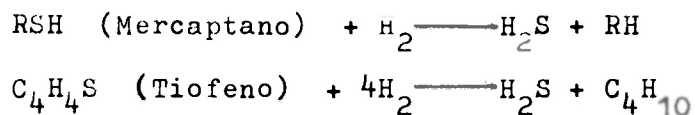
Los alcoholes pueden sufrir hidrogenólisis catalítica de acuerdo con la ecuación:



El fenol, los polifenoles y los cresoles, por medio de la hidrogenólisis dan hidrocarburos aromáticos en presencia de catalizadores de níquel por encima de 250°C. Igualmente ocurre con los carbonilos pero los éteres son estables aún a esa temperatura.

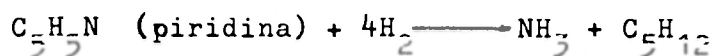
3.1.3.2.3 De rompimiento de enlace carbono-azufre

Esta reacción es de importancia en petroquímica:



3.1.3.2.4 De rompimiento de enlace carbono-nitrógeno

Importante también en petroquímica para aplicación en naftas de alto contenido en nitrógeno:



3.1.3.2.5 De rompimiento de enlaces carbono-halógeno y carbono-metal

Estos compuestos, por hidrogenólisis proporcionan el respectivo hidrocarburo y el ácido o metal respectivamente.

3.1.3.3 Cinética y Termodinámica de las reacciones de Hidrogenación.

Como decostumbre, si los datos de cambios de energía libre señalan como posible la reacción, podrá comen- zarse el trabajo experimental para encontrar el cata- lizador que proporcione una conveniente velocidad de reacción.

La temperatura es un factor importante a considerar;

Ésta no supera los 400°C para la mayoría de las reacciones, excepto en los casos en los que la hidrogenólisis se acompaña con descomposiciones pirolíticas; en estos casos la temperatura puede llegar a 500°C. Es necesario señalar que prácticamente toda reacción de hidrogenación puede hacerse tomar en sentido contrario incrementando la temperatura; de allí la importancia de usar la menor temperatura para la que se logre una velocidad de reacción satisfactoria sin efectos adversos sobre el equilibrio de la reacción. Además un exceso de temperatura puede estropear el catalizador (sinterización del catalizador).

En cuanto al catalizador, en general, se utilizan catalizadores de metales nobles como platino o paladio para temperaturas hasta 150°C; catálisis de cobre y níquel de 150 a 250°C y varias combinaciones de metales y sus óxidos de 250 a 400°C.

La velocidad de reacción se incrementará por una mayor presión en general pues ya que normalmente hay una fase gaseosa, esto representa el incremento de concentración. La presión incrementará la constante de equilibrio cuando se reduce el volumen a medida

que procede la reacción $(\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH})$.

La reacción de hidrogenación es exotérmica lo que hace que deban tomarse previsiones para evitar un excesivo aumento de la temperatura en la superficie del catalizador originando por ello los problemas de reducción de su eficiencia ya mencionados.

3.1.3.4 Aplicaciones Industriales:

3.1.3.4.1 En procesos de refinería

El objetivo común de los que usan hidrógeno en las refinerías es el del mejoramiento de los productos.

3.1.3.4.1.1 Hidrocraqueo

Este proceso tiene gran flexibilidad en cuanto a conversión y rango de variedad de productos (se pueden producir seis barriles de producto a partir de cuatro de alimento).

El proceso de hidrocraqueo se adapta a materiales que debido a sus altos contenidos en metales, nitrógeno y/o azufre, o por su alto contenido en aromáticos, no pueden ser procesados fácilmente por el proceso

convencional de craqueo catalítico.

Los productos que se obtienen pueden ser gasolina, querosene, combustibles medios, aceites lubricantes, materiales aptos para craqueo catalítico y LPG.

Las condiciones típicas de hidrocraqueo son: Temperatura, 500-900°F ; presión 500 - 3000 psig.

El hidrocraqueo (hidrorefining) también produce bases para lubricantes.

Los catalizadores usados son de varias categorías, como ya se mencionó, dependiendo su elección de los productos deseados y las especificaciones de la alimentación. Los de mayor actividad ácida promueven reacciones de isomerización, siendo especialmente útiles para la producción de gasolina. Los catalizadores de mayor actividad de hidrogenación y menor acidez reducen la isomerización y son deseables para la producción de combustibles de aviación y aceites lubricantes.

3.1.3.4.1.2 Tratamiento hidrogenante (hydrotreating)

La refinería del futuro deberá convertir petróleo crudo

exclusivamente en gasolina, destilados medios, productos petroquímicos, lubricantes y productos especiales; para ello deberá utilizar productos pesados, de menor valor y cada vez mas abundantes.

Los productos del petróleo pueden convertirse, por medio del tratamiento hidrogenante, en gasolinas y destilados medios. Para tal efecto, este proceso deberá complementarse con un posterior craqueo catalítico.

El tratamiento hidrogenante (hydrofining, hydrodesulfurización) es un proceso diseñado para reducir el contenido en azufre del residuo atmosférico, gasoil de vacío y residuos de vacío, en donde el azufre está presente en una gran parte en compuestos asfálticos de alto peso molecular.

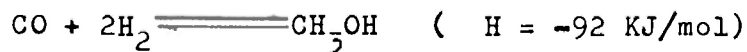
La elección de las condiciones de proceso depende nuevamente de las proporciones de azufre en el alimento y el producto. Por ejemplo para diesel de primera destilación (straight-run) una temperatura de 650°F y una presión de 700 psig reduce el contenido de azufre de un 1% a un 0.01%. Los catalizadores son

de Ni - Mo ó Co - Mo.

3.1.3.4.2 Producción de metanol

El metanol es el producto orgánico, diferente de la úrea, que se produce en mayor volumen en el mundo. La producción ha saltado de 8.2 millones de toneladas en 1975, 12' de ton en 1978, hasta un valor estimado de 17' de ton en 1985.

La producción de metanol se basa en la siguiente reacción:



Se obtiene actualmente mediante dos procesos: a alta o baja presión. El proceso a alta presión trabaja a 340 bars y entre 320-380°C (BASF). El catalizador es $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$, que alcanza su máxima actividad para una relación Zn/Cr 70 : 30 . El tiempo de residencia es de 1 a 2 seg. (transformación de 12-15% en cada paso).

El proceso de mayor acogida actualmente es el de presión media o baja con catalizadores mas activos a base

de Cu, que a diferencia del proceso anterior, es muy sensible al azufre (< 1 ppm en alimento). Las condiciones del proceso LURGI son: temperatura: 250-260°C presión de 50 a 80 bars, con catalizador a base de Cu⁺ con pequeñas cantidades de Zn⁺.

El proceso de ICI a baja presión es tal vez el mas utilizado en la actualidad (1/3 de prodn mundial), tiene las siguientes características: presión, 50 a 100 bars, temperatura 240-260°C. Catalizados, óxidos de Cu - Al - Zn. El gas de síntesis debe estar exento de S y Cl y proporciona un metanol muy puro. (99.99%). El reactor contiene solo una carga de catalizador. Se introduce el gas frío en diversos lugares para disminuir el calor de reacción (LURGI utiliza reactor de haz de tubos).

El metanol tiene una amplia gama de usos:

Aplicación del metanol en Estados Unidos y Europa:

	EUROPA OCC.	ESTADOS UNIDOS	
	<u>1973</u>	<u>1979</u>	<u>1990</u> (Est)
Formaldehído	51	42.5	28
Dimetilteuftalato (DMT)	16	4.4	2.0
Halogenuros de metilo	4	8.3	5.0
Metilaminas	4	5.0	2.8
Metacrilato de metilo	5	4.5	3.8
Disolventes	10	9.4	7.1
Acido acético	-	6.7	10.8
Mezcla a gasolina	-	8.0	14.1
M.T.B.E.	-	-	9.4
Generación de potencia	-	-	6.2
Otros	10	11.2	10.8

MTBE: Metil-terbutil-éter (reemplazo del tetraetil plomo para gasolina).

Este cuadro sugiere la importancia creciente del metanol con campos novedosos de aplicación con una gran dinámica de crecimiento. ^{¡sigue aquí! (Producción de Metanol)} Su obtención a partir de gas de síntesis, que permite materias primas básicas de todo tipo (biomasa, carbón o petróleo) es, sin duda una de las causas de que cada día se le preste mayor atención a su potencial. Hoy es un campo

específico de síntesis orgánica las posibilidades que presentan el metanol, metano y CO y comunmente denominado química del carbono 1 (C1 Chemistry).

Además de material de síntesis puede ser combustible, carburante o componente de la gasolina, así como base para la obtención de proteínas.

En cuanto a su utilización como gasolina (mezcla) se abre paso una mezcla de metanol-gasolina del 15% máximo en peso (con presencia de isopentano se puede evitar la separación de fases) y se cree que en 1988 o 1990 será idénticamente competitiva con la gasolina normal.

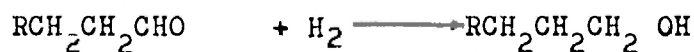
El metanol, junto con los n-alcanos pesados, alcoholes pesados y metano en la obtención de proteínas por fermentación (SCP = single cell protein) gana importancia cada vez mayor. Esta proteína se utiliza para piensos y se espera para un término prudencial, que se use para la alimentación humana.

3.1.3.4.3 Producción de alcoholes oxo

Cuando se producen aldehídos a partir de CO (hidroformilación), se designa este principio de síntesis reacción oxo y tanto los aldehídos como sus derivados se reúnen bajo denominación de productos oxo.

Los alcoholes oxo se obtienen por hidrogenación catalítica de los aldehídos oxo. Se prefieren catalizadores selectivos de Ni o Cu.

La hidrogenación se puede realizar en fase gaseosa a 2-3 bars y 115°C (Ni) o con catalizadores de Cu a 130-160°C y presión de 30-50 bars, o en fase líquida a 80 bars y 115°C con Ni:



R: H o alquilo.

Los usos de los alcoholes oxo son los siguientes:

- Los alcoholes C₄ - C₆ se emplean directamente o como ésteres para disolventes.
- Los alcoholes C₈ - C₁₃ en forma de ésteres (por ejemplo, ftalatos) como plastificantes.

- Los alcoholes $C_{12} - C_{19}$ tras conversión, por ejemplo, en RCH_2OSO_3H como materia prima para detergentes o como producto auxiliar en la industria textil.

3.1.3.4.4

Hidrogenación de grasas

El propósito de la hidrogenación de los aceites y grasas vegetales y animales es el de endurecerlas y darles mayor consistencia y de remover ciertas impurezas que no pueden removerse por otros medios. El proceso consiste esencialmente en convertir los ácidos grasos insaturados presentes en el triglicérido, en ácidos grasos saturados. Ej:



La hidrogenación de una grasa o aceite cualquiera se puede hacer parcial o totalmente de acuerdo con el grado de consistencia, índice de yodo, punto de fusión que se desee para el producto.

El catalizador mas usado es el níquel que se soporta en materiales inertes como arcillas, kieselgur, pómez. Se debe tener especial previsión para evitar el

envenenamiento del catalizador por azufre (en forma orgánica), humedad, suspensiones coloidales y otras impurezas. Se usa en general menos del 1% de Ni para todos los procesos usados.

Las condiciones de proceso son de 130°C - 180°C y presión de 5 a 8 bares.

Se usan 3 tipos de reactores: recipiente con catalizadores en suspensión y aceite recirculando; recipiente (con catalizadores y aceite) sin partes móviles; proceso continuo en donde el catalizador se mantiene estacionario y por él circula la mezcla de aceite e hidrógeno.

3.2 SINTESIS CON MONOXIDO DE CARBONO

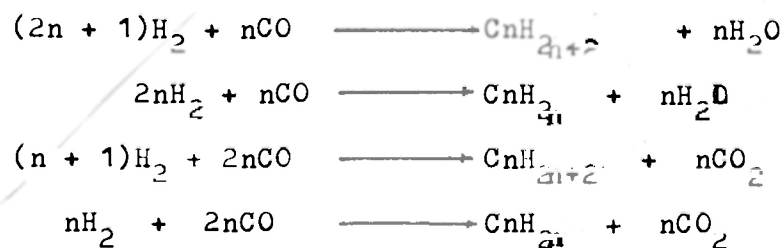
Tanto hidrocarburos alifáticos y compuestos oxigenados pueden sintetizarse de mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono mediante una reacción con un catalizador adecuado.

3.2.1 Síntesis de Fischer - Tropsch

Los esfuerzos para producir combustibles líquidos a partir del carbón mediante su gas de síntesis empezaron en

1920 y continuaron hasta 1945. Antes de este año la relación de precios entre el petróleo y el carbón era de alrededor 10:1. La disponibilidad cada vez mayor del petróleo a partir de este año redujo esta relación a 3:1. Por esta razón el desarrollo de la industria de los combustibles sintéticos ha sido hasta hoy poco atractivo. Sin embargo se espera que esta situación cambie, habiéndose previsto por los expertos que a finales de los ochentas el carbón será una materia prima económicamente atractiva para estos propósitos.

El gas de síntesis utilizado en la reacción Fischer-Tropsch es una mezcla con relaciones de 0.7:1 a 2.5:1 de H₂ y CO respectivamente. Las reacciones de producción de olefinas y parafinas por medio de este proceso son:



Se utilizan catalizadores de Ni, Co y Fe. El de Ni se prepara por precipitación de su solución de nitra-

to con carbonato de potasio en presencia de Th y kieselguhr ; se usa para temperaturas entre 170-220°C y bajas presiones (150 psig). A medida que se aumentan la presión y la temperatura se produce una mayor cantidad de metano. El catalizador de Co se prefiere cuando se desea obtener mayor cantidad de productos líquidos. (7 a 10 atm - 200°C). El catalizador a base de Fe se prepara por precipitación de soluciones, a partir de magnetita o por oxidación con vapor de hierro metálico.

Este proceso ha sido utilizado desde 1955 en sudafrica gracias a los incentivos que para la producción de hidrocarburos a partir de carbón, ha mantenido ese país. Allí operan 3 plantas de combustible sintético: SASOL uno, la mas antigua, produce combustibles mediante gasificación. Lurgi seguida por el proceso Fischer-Tropsch. SASOL 2 y 3 comenzaron a operar en 1981 y 1982 bajo el proceso synthol, por el que obtienen, además de combustibles, productos químicos como el etileno, fenol y amoníaco.

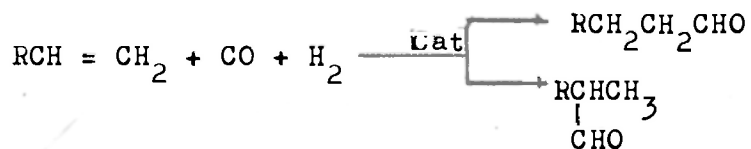
La tecnología de SASOL mas reciente un catalizador a base de Fe y opera a presiones entre 150-400 psig

(reacción F.T) con un lecho fluido reciclante. La distribución de productos es amplia e incluye hidrocarburos ligeros y ceras. Se obtiene una considerable proporción de productos oxigenados

3.2.2 Hidroformilación de Olefinas (Proceso oxo)

La hidroformilación o síntesis oxo es un proceso empleado para la obtención de aldehídos a partir de olefinas, monóxido de carbono e hidrógeno.

La hidroformilación puede hacerse con un gran número de olefinas de cadena lineal o ramificada con enlaces dobles terminales o internos (desde 2 hasta 20 átomos de carbono son las de importancia práctica actual).



Como se observa los productos de reacción son mezclas de n/i aldehídos en las que se presenta una mayor proporción de n-aldehídos.

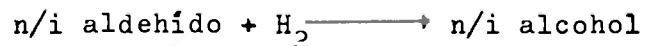
Los catalizadores que se utilizan son complejos de Co,

Rh ó Ru como átomos centrales, con ligandos como CO, $-NR_2$ ó $-PR_3$, donde R es un alquilo o arilo. Industrialmente se utiliza preferentemente los complejos de Co (hidruro de cobalto tetracarbonilo: $HCo(CO)_4$

La reacción transcurre a elevadas presiones y temperaturas (200-450 bars y 100-200°C).

Se puede influir en la proporción n/i dentro de determinados límites por variación de la temperatura y presión parcial de CO, además de la modificación del catalizador.

Las reacciones secundarias que se producen son:



Condensación aldólica, hidroformilación de aldehído a ester fórmico y reacción aldehído alcohol para dar acetales.

3.2.2.1 Aplicaciones de los productos oxo

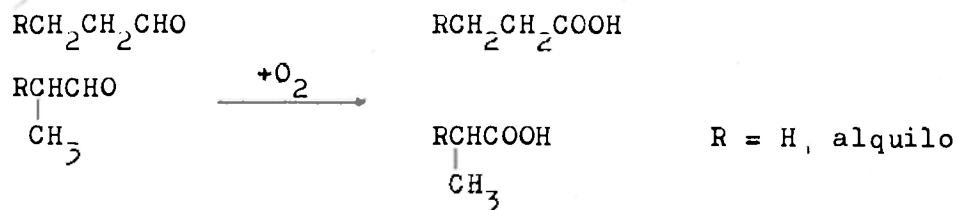
Los oxoaldehídos como producto final no tienen impor-

tancia práctica. Son productos intermedios importantes para la obtención de alcoholes oxo, ácidos carboxílicos oxo y como productos de condensación aldólica. La capacidad mundial de todos los productos de hidroformilación llegó en 1977 a 4.1 millones de toneladas al año. La olefina mas importante empleada como producto de partida es el propeno, que da como productos finales importantes el n-butanol y el 2-etilhexanol.

.2.2.1.1 Alcoholes oxo (ver hidrogenación 3.1.3.4.3)

El alcohol oxo inferior mas importante es el n-butanol (mas de un millón de ton. al año). Se aplica directamente o esterificado con ácidos carboxílicos como disolvente, como acrilato de butilo (comonomero) para dispersiones y como ftalato de di-n-butilo (DBP) como plastificante.

.2.2.1.2 Acidos carboxílicos oxo

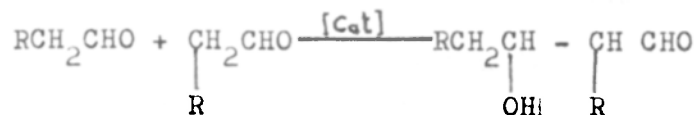


La oxidación puede llevarse con o sin catalizador a temperaturas hasta 100°C y presión hasta 7 bars.

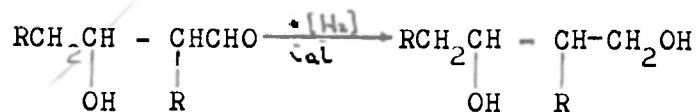
Estos ácidos carboxílicos se usan como ésteres para disolventes y plastificantes, como ácidos para modificar resinas alquídicas, como sales para secantes en pinturas y como ésteres vinílicos para dispersiones de copolímeros.

3.2.2.1.3 Productos de aldolización y condensación de aldehídos oxo

Los aldehídos oxo se transforman en aldol en presencia de catalizadores básicos, en fase líquida:

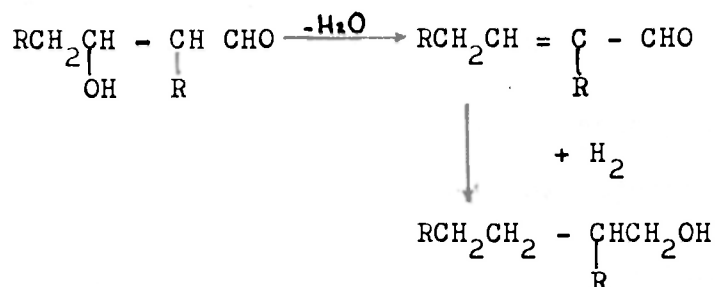


Del aldol, por hidrogenación del grupo aldehído se pueden obtener los dioles:



Del aldol también se pueden obtener por deshidratación

y subsiguiente hidrogenación del doble enlace y función aldehído, alcoholes primarios con doble número de átomos de carbono que el aldehído empleado.



Del grupo de dioles solo tiene importancia limitada el 2,2,4 trimetilpentano -1, 3- diol. Al segundo grupo corresponde el 2 etilhexanol, que junto con el n-butanol, son los dos productos oxo que se obtienen en mayor cantidad (1976 cap. mundial de 2-etil-hexanol 1.5 millones de ton.).

La aplicación mas importante del 2-EH es como componente del ester con a. ftálico para dar el dioctilftalato (DOP) que se usa como plastificante para PVC, aceites hidráulicos y lubricantes sintéticos.

33

ALQUILACION

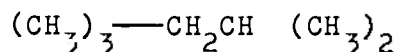
Se puede definir la alquilación como la introducción de un radical alquilo, por sustitución o por adición,

en un compuesto orgánico.

3.3.1 Tipos de Alquilación

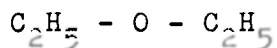
3.3.1.1 Grupo alquilo unido a un carbono

El carbón del radical alquilo se enlaza a otro de un compuesto alifático o aromático. Ejemplo:

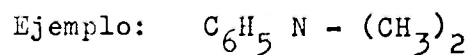


3.3.1.2. Grupo alquilo unido a un oxígeno

Por sustitución del hidrógeno del grupo hidroxilo de un alcohol o un fenol. Ejemplo:



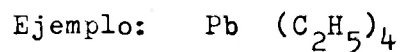
3.3.1.3 Grupo alquilo unido a nitrógeno trivalente



3.3.1.4 Grupo alquilo unido a nitrógeno pentavalente

Adición de haluro de alquilo a un compuesto con nitrógeno terciario.

3.3.1.5 Grupo alquilo unido a un metal



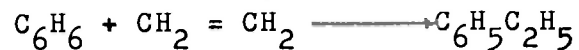
3.3.1.6 Grupo alquilo unido a otros átomos

Ejemplo: $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{---SH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{---SiCl}_3$

3.3.2 Agentes de alquilación

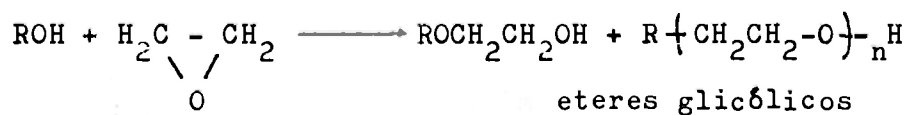
3.3.2.1 Olefinas

Las mas usadas con este propósito, dando alquilaciones C - C son: etileno, propileno, butilenos y amilenos.



3.3.2.2 Alcoholes

El metanol y el etanol se usan extensamente, en especial para enlace con Nitrógeno.



3.3.2.3 Haluros de alquilo

Usados preferencialmente para alquilaciones a nivel de laboratorio, aunque algunos se usan en importantes procesos:

Metilación con CH_3Cl :

+ Si (síntesis rochow) \rightarrow $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (Siliconas)

+ Pb \rightarrow $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ junto con $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$
antidetonante

+ Na - celulosa \rightarrow metilcelulosa

3.3.2.4 Alquil sulfatos

Se usan frecuentemente para alquilaciones tipo C-O para obtener compuestos como dialquil-éteres, alquil-aryléteres, etil celulosa, celosolve y éteres polivinílicos.

3.3.2.5 Esteres alquil-aryl-sulfónicos

Los ésteres metílico y etílico del ácido paratoluensulfónico se usan para alquilar ciertas aminas.

3.3.3 Aspectos cinéticos y termodinámicos

Las reacciones de alquilación son generalmente exotérmicas. Su calor de reacción puede determinarse fácilmente mediante la información disponible de propiedades termodinámicas y físicas.

Se usan catalizadores Fiedel-Crafts o protónicos ácidos cuando se alquilan con olefinas, iso-parafinas o

hidrocarburos aromáticos en fase líquida. Las parafinas normales no se alquilan satisfactoriamente usando catalizadores por lo que para ello se usan altas temperaturas (500°C) para que la reacción transcurra probablemente mediante mecanismo de radicales libres. Debido a ello ocurren algunas reacciones de craqueo, deshidrogenación e isomerización de los hidrocarburos; las altas presiones (2500 a 4000Psi) se usan para suprimir esas reacciones laterales.

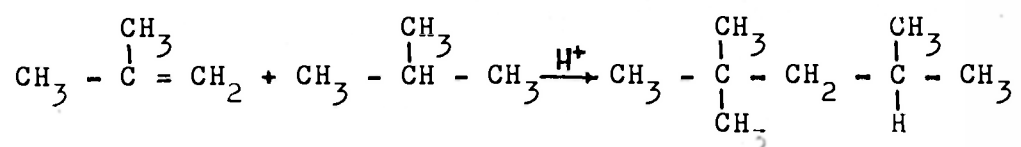
El exceso de agente metilante mejora con frecuencia la conversión, sin embargo, para ciertos agentes fuertemente alquilantes es conveniente diluirlas para un mejor control de la reacción. Donde sea posible y necesario, uno de los reactantes debe agregarse como solvente. Estos solventes deben ser generalmente anhidros.

3.3.4 Aplicaciones industriales

3.3.4.1 Alquilación de olefinas ligeras

Este proceso utiliza como agente de alquilación el isobutano, en una reacción catalizada por ácidos. El producto es un hidrocarburo ramificado (alquilato)

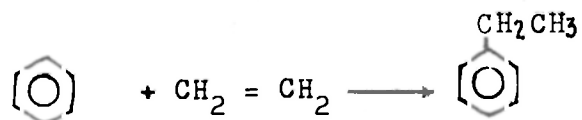
que se usa para mezclarlo a la gasolina para elevar su octanaje:



Otras olefinas que se alquilan comercialmente son el propileno, 1-buteno, 2-buteno y pentenos.

Como catalizadores se utilizan H_2SO_4 y HF y el proceso se lleva a cabo a baja temperatura. (Para el propileno p. ej 100 - 150C)

3.3.4.2 Etilbenceno



Se utilizan muchos catalizadores de fuentes para esta reacción, siendo el mas común el $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl} - \text{R}$ (R = alquilo).

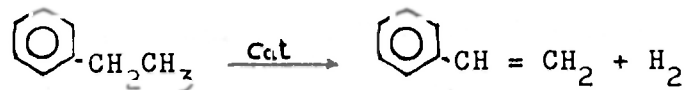
Las condiciones típicas de la reacción son:

temperatura 40-100°C. Presión: 30-100 psig

Solo una pequeña parte de etilbenceno se utiliza como disolvente y para colorantes. La mayor parte de su producción se utiliza en la fabricación de estireno.

3.3.4.3 Estireno

El método que actualmente predomina para la producción de estireno es la deshidrogenación catalítica del etilbenceno:



$$H = 121 \text{ KJ/mol}$$

Las condiciones típicas de reacción son:

Temperatura 550 - 650°C

presión: Atmosférica

Catalizados: Fe - Cr. (óxidos)

Se usa vapor sobrecalentado para reducir la presión parcial de los reactantes. Con esto se incrementa la conversión de etileno y se suministra calor.

El estireno, junto con el etileno y el cloruro de vinilo, es el monómero más importante para la producción de termoplásticos. Además se emplea en la producción de elastómeros, duroplásticos y dispersiones de polímeros.

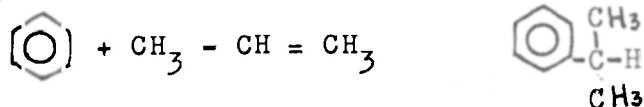
La producción de los países occidentales es del orden de 8 millones de ton.

La proporción en usos del estireno se ilustra para el caso de los Estados Unidos en 1980

Poliestireno	43%
Poliestireno expandido	10
Resinas de Acrilonitrilo. Butadieno-estireno (ABS)	11
Caucho Estireno butadieno (SBR)	10
Resinas de poliéster (Inst)	8
Resinas de estireno acrilonitrilo (SAN)	8
Otros copolímeros	10

3.3.4.4 Cumeno

El isopropilbenceno se produce por alquilación catalítica en fase gaseosa del benceno. (También puede transcurrir en fase líquida).



En los procesos en fase líquida se emplean H_2SO_4 o AlCl_3 a 35-40°C (Hulls) a 50-70°C con HF. En fase gaseosa (UOP) se realiza a 200-250°C, presión de

3 a 10 bar y catalizador H_3PO_4 /kieselguhr o pómez.

La alimentación puede ser tan baja como 40% de propileno con propano que es practicamente inerte en el proceso.

El cumeno se emplea casi exclusivamente para la obtención de fenol (proceso Hock).

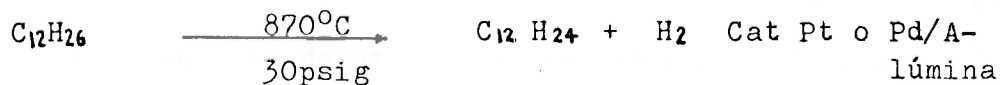
3.5.4.5 Alquilbencenos superiores

Los monoalquilbencenos con 10-14 átomos de carbono en la cadena lateral son los productos de partida para la obtención de alquilbencensulfonatos, importantes tensioactivos aniónicos.

Hasta mediados del 60 el tetrapropeno ($C_{12}H_{24}$) era la olefina mas importante para la obtención de alquilbencenos, que junto con otros oligómeros del propeno, se obtenia del gas de refinería rico en propeno, empleando catalizadores de H_3PO_4 /soporte a 200-240°C y 15-25 bar. Sin embargo, a causa de su fuerte ramificación, la degradación biológica del i-dodecilbencenosulfonato era muy difícil. De allí que en la mayoría de los países (Colombia es uno de los pocos que hacen

la excepción) se alquila el benceno con olefinas C_{10} - C_{14} no ramificadas.

La producción de los alquilbencenos lineales comienza con la producción de las olefinas lineales por deshidrogenación de las correspondientes n-parafinas extraídas de las fracciones de querosene craqueo de ceras, o por la polimerización del etileno usando un catalizador Ziegler. El benceno se alquila con esta mezcla de olefinas para producir el alquilbenceno lineal, llamado alquilato detergente:



La alquilación puede ser en fase líquida entre 400 y 700C, aunque también en fase gaseosa, como en el proceso UOP, con el empleo de HF, HBF_4 o AlCl_3 .

El alquilbenceno se trata posteriormente con oleum o SO_3 , con lo que se sulfona para transformarlo luego en sal sódica (biodegradable).

En el mundo se obtienen alrededor de un millón de

toneladas de alquilbencenos lineales, los que se transforman casi totalmente a los respectivos sulfonatos

3.4 SULFONACION Y SULFATACION

La sulfonación se define como el proceso químico por el que se introduce en un compuesto orgánico el grupo ácido sulfónico $-SO_2OH$, o la correspondiente sal o grupo haluro de sulfonilo (ejemplo: $SO_2 - Cl$). Estos grupos pueden situarse en un átomo de carbono o nitrógeno. Los sulfonatos del segundo tipo ($RNHSO_2Na$ por ejemplo) se denominan N-sulfonatos o sulfamatos. Cuando el grupo se sitúa en el átomo de carbono se obtienen los sulfonatos que pueden ser alifáticos, alíclicos, aromáticos y heterocíclicos. Hay otros sulfonatos de importancia como los derivados de las fracciones de petróleo, lignina y ácidos grasos; son mezclas de composición variable.

La sulfatación implica el reemplazo del $-OSO_2OH$ sobre un carbono, obteniéndose un sulfato ácido ($ROSO_2OH$), o el $-SO_2-$ entre dos carbonos formando el sulfato $ROSO_2OR$. Los sulfatos pueden clasificarse como alquenos sulfatados, sulfatos de alcohol, sulfatos ácidos,

sulfatos de carbohidrato y sulfatos nitrogenados de polisacáridos.

3.4.1 Agentes de sulfonación y sulfatación:

3.4.1.1 Trióxido de azufre y sus compuestos:

SO_3 , oleum (ácido sulfúrico concentrado)

Acido clorosulfónico ($\text{SO}_3 + \text{HCl}$)

Productos de adición de SO_2 y compuestos orgánicos.

Acido sulfámico ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$).

3.4.1.2 El grupo SO_2 :

Acido sulfuroso y sulfitos metálicos

SO_2 con cloro.

SO_2 con oxígeno.

3.4.1.3 Agentes de sulfoalquilación

Agentes sulfometilantes (hidroxi y sulfonatos de aminometano)

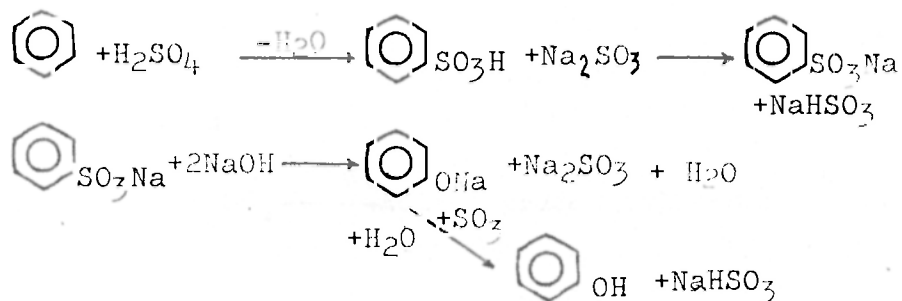
Agentes sulfoetilantes (Acido etilensulfónico)

Agentes sulfoalquilantes

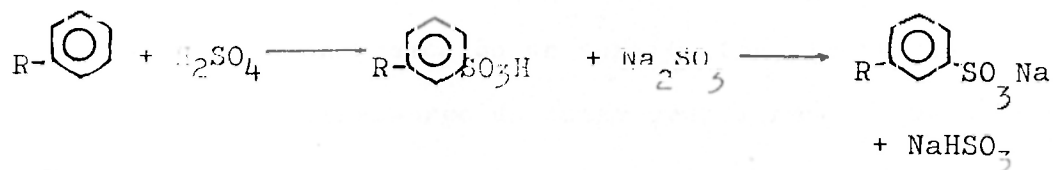
3.4.2. Reacciones de sulfonación

3.4.2.1 Sulfonación de compuestos aromáticos

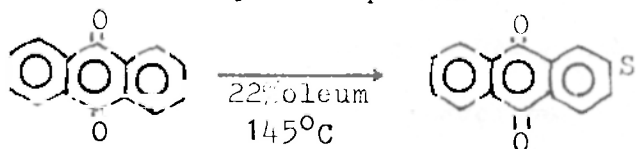
3.4.2.1.1 Benceno (Producción de fenol y resorcinol)



3.4.2.1.2 Alquilbencenos superiores:



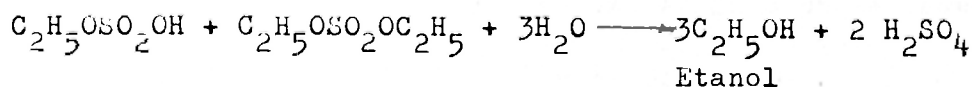
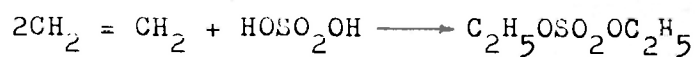
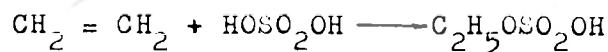
3.4.2.1.3 Naftaleno y antraquinona



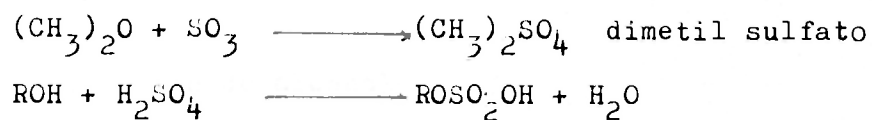
3.4.2.2 Sulfonación y sulfatación de compuestos alifáticos.

3.4.2.2.1 Alquenos

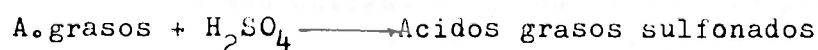
Etileno



3.4.2.2.2 Alcoholes y éteres



3.4.2.2.3 Acidos grasos



3.4.2.3 Aspectos cinéticos y termodinámicos

La sulfonación aromática, como la nitración y la halogenación, es una reacción de sustitución electrofílica. Difiere sin embargo de estas reacciones en que es reversible y la temperatura tiene importante influencia en la posición del grupo que entra a la molécula orgánica que reacciona.

Como en otras reacciones químicas, una elevación en 10°C en la temperatura duplica la rata de sulfonación.

Dependiendo de la reacción y de como se realice el efecto neto varía de ser altamente exotérmico en un pequeño lapso de tiempo a endotérmico para un largo período. Algunas reacciones son exotérmicas en la fase inicial y endotérmicas en la final.

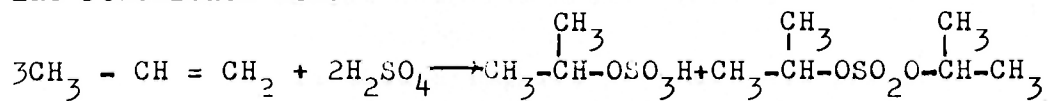
3.4.3 Aplicaciones Industriales

3.4.3.1 Producción de alcoholes

3.4.3.1.1 Isopropanol

El proceso mas antiguo de producción de isopropanol utilizala sulfatación del propileno seguida de la hidrólisis de los sulfatos de propileno.

Las reacciones son:



El sulfato acido de isopropilo y diisopropil sulfato también se forman simultaneamente. Las condiciones de reacción son:

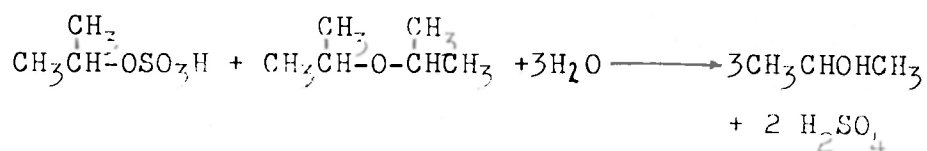
Temperatura 60°C ; Presión: 300-400 psi ;

Catalizador: Ninguno

El único subproducto es el diisopropil-eter.

Las variables principales son la temperatura y la concentración de ácido. A mayor temperatura, menor la concentración del ácido.

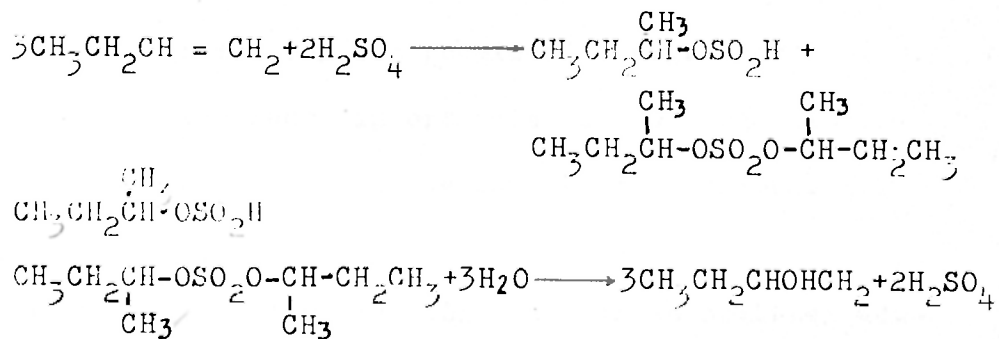
La hidrólisis se efectúa diluyendo el ácido de la mezcla de reacción por debajo de 40%



La principal ventaja del proceso es la de poder utilizar propileno hasta del 65% de concentración. Su mayor desventaja es la reconcentración que debe hacerse del ácido sulfúrico luego de la hidrólisis.

3.4.3.1.2 Iso-butanol: (2 butanol, sec butil alcohol)

Se produce por la esterificación de n-butenos por medio de ácido sulfúrico, seguida de hidrólisis.

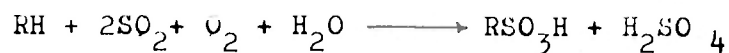


Las reacciones ocurren a 350C, en fase líquida y sin catálisis (75% H₂SO₄)

3.4.3.2 Sulfonación de n-parafinas

Los sulfonatos de alcanos secundarios (SAS) se pro-

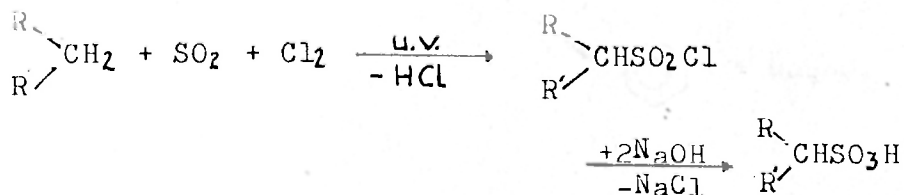
duce por la reacción entre dióxido de azufre, oxígeno y n-parafinas. (C₁₅ - C₁₇)



La temperatura y la presión son ligeramente superiores a la del ambiente. Se cataliza por luz ultravioleta de 3300 a 3600 Å y un nivel de potencia de muchos kw. Los productos que se obtienen son monosulfonatos o polisulfonatos. Estos sulfonatos son casi 100% biodegradables, se disuelven en agua dura y tienen buenas propiedades detergentes.

Los S.A.S o alcansulfonatos, a pesar de su tendencia a formar grumos por sus propiedades higroscópicas, han alcanzado mucha importancia como detergentes activos por el bajo costo de sus materias primas.

Además de la sulfooxidación, las SAS se obtienen además por un proceso continuo de sulfocloración, bajo luz de mercurio de 20 a 35°C, obteniéndose alcohol sulfuros secundarios que seguidamente se hidrolizan con NaOH para dar los alquilsulfonatos correspondientes:

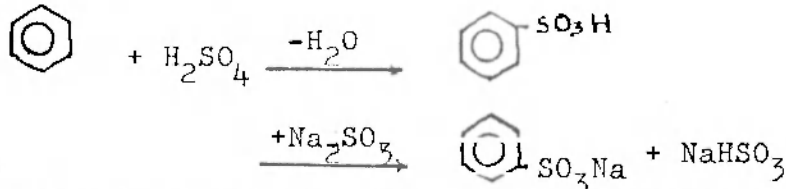


3.4.3.3 Producción de fenol

El proceso clásico de obtención del fenol por medio de sulfonación tiene ventaja sobre los otros procesos es la de que permite funcionar económicamente instalaciones pequeñas. El proceso tiene las siguientes etapas

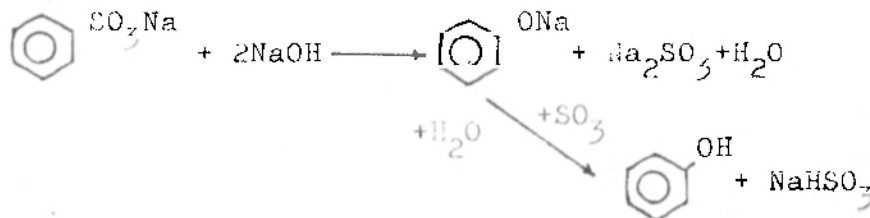
3.4.3.3.1 Sulfonación del benceno con un exceso de H_2SO_4

3.4.3.3.2 Neutralización del ácido bencenosulfónico y del sulfúrico sobrante con sulfito sódico:



3.4.3.3.3 Reacción de la sal sódica sobre NaOH fundida a 320-340°C con formación de fenolato sódico y sulfito sódico.

3.4.3.3.4 Liberación del fenol por acidulación con el SO_2 resultante del segundo paso, mas SO_2 adicional.



Más del 50% de más de un millón de toneladas de fenol se usa para la producción de resinas fenólicas.

Otra cantidad apreciable de fenol (17%) se usan en la producción de bisfenol A (difenilpropano) que se usa para obtención de resinas epóxicas y policarbonatos. Además de la producción de polímeros e intermedios poliméricos el fenol se usa para la síntesis de ácidos salicílico y acetil-salicílico (aspirina) 2,4 -diclorofenoxiacético (ácido) (2,4-D), ácido 2, 4, 5 triclorofenoxiacético (2, 45-T) que son herbicidas selectivos y pentaclorofenol (preservativo para madera)

3.5

NITRACION

La reacción de nitración se usa para introducir uno o más grupos nitro ($-\text{NO}_2$) a la molécula que reacciona. El grupo nitro puede adherirse al carbono para formar un compuesto nitroaromático o nitroparafínico, a un oxígeno para formar un éster de nitrato o a un nitrógeno para formar una nitramina.

3.5.1

Agentes de Nitración

Los agentes usados para la nitración son los siguientes:

3.5.1.1 Acido nítrico fumante o acuoso

3.5.1.2 Mezclas de ácido nítrico con: Acido sulfúrico, Anhídrido acético.

Acido acético, ácido fosfórico y cloroformo.

3.5.1.3 Oxidos de nitrógeno

Pentóxido de nitrógeno N_2O_5

Tetróxido de nitrógeno N_2O_4

3.5.2 Compuestos que se pueden Nitrogenar

3.5.2.1 Aromáticos

Esta nitración puede ser representada por:



Cuando el grupo aromático que se va a nitrar contiene un grupo sustituyente, el grupo nitro puede entrar en diferentes posiciones. Para ilustrar este hecho se relaciona la siguiente tabla: