

Proporción de productos formados en la nitración de  
alquilbencenos (%)

	$\phi\text{CH}_3$	$\phi\text{C}_2\text{H}_5$	$\phi\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\phi\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Orto	57	55	14	11.8
Meta	3.2	0	0	8.7
Para	40	45	86	80

### 3.5.2.2 Hidrocarburos parafínicos

Comercialmente la nitración de estos productos se lleva a cabo en fase de vapor a temperaturas entre 350°C y 450°C.

Generalmente se usa  $\text{HNO}_3$  (70% de conc) aunque también se puede usar dióxido de nitrógeno. Una característica importante de esta reacción es la gran variedad de productos que se forman. Por ejemplo, para el caso del butano:

Temp:	420°C	<u>% molar de productos</u>	
		10.5	nitrometano
		15.8	nitroetano
		5.3	1-nitropropano
		44.2	2-nitrobutano
		24.2	1-nitrobutano

Las anteriores consideraciones se cumplen para la nitración en fase gaseosa.

La nitración en fase líquida de hidrocarburos parafínicos presenta como característica principal el reemplazo de átomos de hidrógeno por grupos nitro. En general la facilidad de formación de productos sigue el orden de nitroparafinas terciarias > nitrop. Secundarias > nitroparafinas primarias. La reacción procede lentamente en la mayoría de los casos.

La reacción del acetileno con ácido nítrico da tetra-nitrometano, usado para aumentar el índice de cetano de combustibles diesel y con propiedades interesantes para su uso como explosivo:



Se produce una reacción colateral (40% del acetileno):



### 5.2.3 Esteres de nitrato

Los ésteres de nitrato se preparan mediante la reacción de ácido nítrico y alcohol.



Los nitratos de compuestos polihidroxilados tales como glicerol, pentanitrol y celulosa se usan extensamente como propelentes y explosivos. El nitrato de celulosa se usa además para plásticos y lacas.

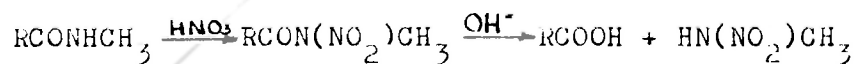
#### 3.5.2.4 Compuestos N-Nitro

Se incluyen acá las nitraminas y las nitramidas:



Donde R es un grupo alquilo o arilo y R' es lo mismo o un hidrógeno.

Las nitraminas primarias se preparan generalmente por hidrólisis alcalina de nitramidas:



Las nitramidas se preparan rápidamente por nitración de la amida con ácido nítrico 100% o con una mezcla de él con anhídrido acético o ácido acético.

### 3.5.3 Termodinámica de la Nitración

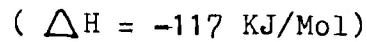
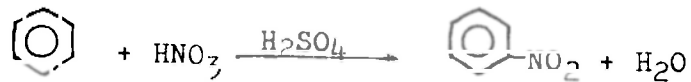
La reacción de nitración es altamente exotérmica. Este problema se acentúa debido al calor de dilución del ácido nitrante y por una capacidad calorfífica baja del medio de reacción. Es esencial entonces un estudio previo a la nitración de las propiedades caloríficas de cada ácido (o mezcla) nitrante.

Para el caso de la nitración de un hidrocarburo mediante una mezcla concentrada de ácido sulfúrico y nítrico el calor total liberado es igual al calor de solución de la mezcla inicial de ácidos, menos el calor de solución de los ácidos gastados, menos el calor de solución del ácido nítrico que entra en la reacción, mas el calor de la reacción de nitración. Aunque los calores de la reacción son grandes, el control de la reacción está relacionado íntimamente con los calores de dilución de los ácidos nitrantes.

### 3.5.4 Aplicaciones Industriales

#### 3.5.4.1 Nitrobenceno

Su producción sigue la siguiente reacción:



El agente de nitración es  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (32 - 39% , 60 - 53%, 8% $\text{H}_2\text{O}$ )

El agente de nitración se hace fluir sobre el benceno. Al cabo de unas horas se ha consumido por completo y el nitrobenzeno, mas denso, se separa, se lava y destila. La selectividad es del 98 - 99%, como subproducto resulta algo de m-dinitrobenzeno.

Las reacciones tienen las siguientes condiciones:

Temperatura: 50 - 55°C

Presión: fase líquida

Catálisis: proporción de mezcla mencionada.

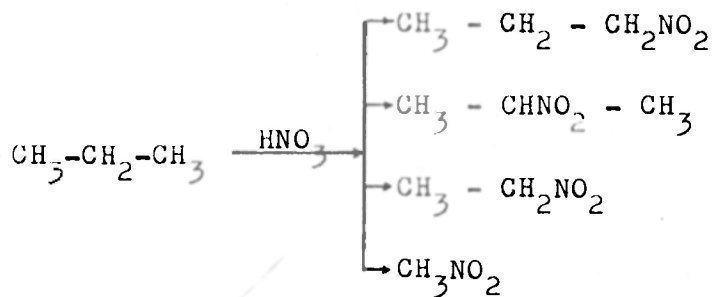
En una instalación de nitración continua se utiliza una batería de reactores de nitración en cascada, de por lo menos tres unidades, en las que la temperatura se va elevando desde la primera a la última así: 35-40°C, luego 50°C y finalmente de 55°C a 60°C

El nitrobenceno se utiliza para:

- Producción de anilina (> 95% de su producción)
- Producto intermedio. Por ejemplo para colorantes.
- Disolvente, por ejemplo para el  $\text{AlCl}_3$ , en reacciones Fiedel-Crafts.
- Oxidante suave, por ejemplo, para la obtención de colorantes del triaril metano.

### 3.5.4.2 Nitropropanos

La nitración del propano es limitada industrialmente debido a la mezcla compleja de productos que proporciona.



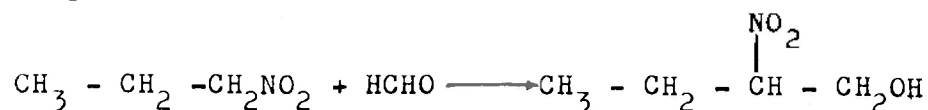
Temperatura: 390-440°C

Catalizador: Ninguno

Presión: 100-125 psig

Rel Molar  $\text{C}_3\text{H}_8$  :  $\text{HNO}_3$  25: 1

Los nitropropanos son buenos solventes y el nitrometano se usa como aditivo para combustibles usados en carros de carreras. Reaccionan con formaldehído para producir nitroalcoholes:

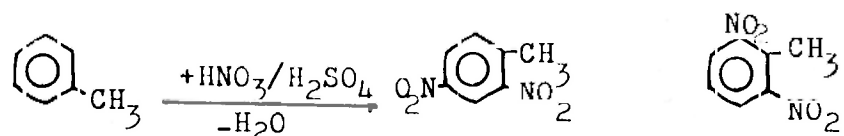


Los nitroalcoholes son solventes muy versátiles y costosos.

### 3.5.4.3 (2, 4 y 2, 6) Toluen - diisocianatos (TDI ó TDIC)

Llamado también toirilendiisocianats, se obtiene industrialmente en tres pasos:

#### 3.5.4.3.1 Nitración de Tolueno a dinitrotolueno:



La proporción normal de la mezcla de productos es 63% de o - 33 - 34% de p. y 4% de m-notrotolueno. La mezcla se puede separar por diferentes pesos de destilación y cristalización. Los nitrotoluenos son intermedios de colorantes, productos farmacéuticos, perfumes y de explosivos como el 2, 4, 6 trinitrotolueno (TNT).

La nitración a dinitroroluenos se hace usando la mezcla de o- y p. nitrotoluenos que reaccionan dando los isómeros 2.4 y 2.6 dinitrotoluenos en la proporción aproximada 80 : 20.

### 3.5.4.3.2 Reducción de dinitrotolueno a diaminotolueno

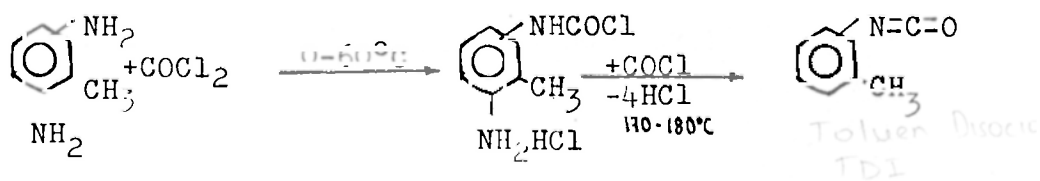
Se hace preferentemente con H<sub>2</sub> en fase líquida (sin de metanol) con catalizador de Niquel Raney.



El 2,4 diaminotolueno, a veces llamado toluilendiamina (s) es un intermedio de colorantes y tiene un pequeño consumo como colorante de pieles.

### 3.5.4.3.3. Fosgenación

Las diaminas reaccionan con fosgeno para formar el TDI. La fosgenación se lleva a cabo en dos pasos usando como solvente tolueno, o diclorobenceno o xileno:





La importancia de los isocianatos está en su posibilidad de reaccionar con los di y polioles para formar poliuretanos. El aumento considerable en el uso de éstos polímeros en la industria del automóvil, refrigeración y construcción ha hecho que la producción de isocianatos crezca rápidamente.

El TDI participa con el 75 - 80% en la producción total de isocianatos (mas de un millón de ton). Los otros isocianatos de importancia son: el 4,4' - difenil Metano Di Isocianato (MDI) y el Hexa Metilen -1,6 - Di Isocianato (HMDI).

### 3.6

#### HALOGENACION

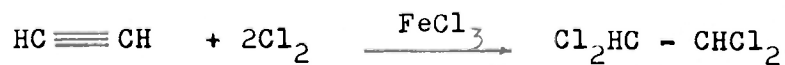
Se denomina halogenación el proceso por el cual se le agregan (introducen) a un compuesto uno o mas átomos de halógeno.

#### 3.6.1

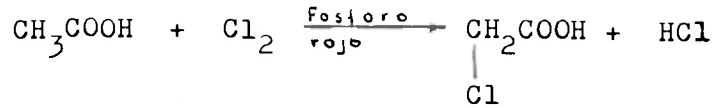
##### Tipos de Halogenación

#### 3.6.1.1

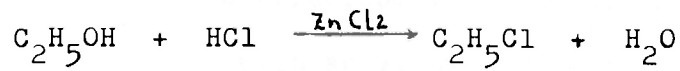
##### Adición



3.6.1.2 Sustitución de elementos



3.6.1.3 Sustitución de grupos



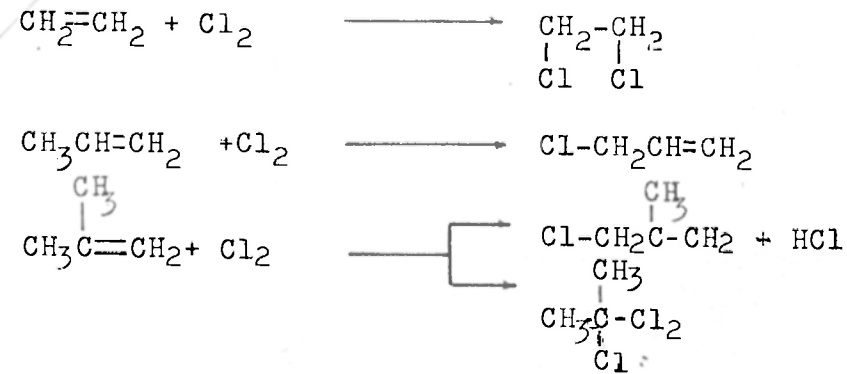
3.6.2 Reactividad

3.6.2.1 Parafinas

Baja reactividad, con luz o hierro como catalizadores la halogenación es muy rápida por lo que es muy difícil su manejo.

3.6.2.2 Olefinas

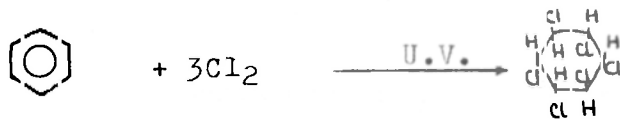
Altamente reactivas. Este hecho las hace la base de todos los procesos de halogenación:



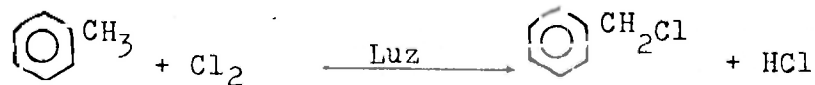
### 3.6.2.3 Aromáticos

#### 3.6.2.3.1 En anillo

Catalizado por luz ultravioleta (3600-400 Å) el cloro entra en los tres dobles enlaces del benceno formando el estereoisómero  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6 hexaclorociclohexano (lindano), que es un insecticida poderoso:



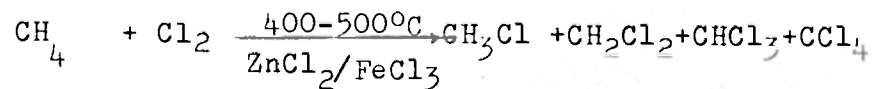
#### 3.6.2.3.2 En cadena alifática



### 3.6.3 Métodos de Cloración

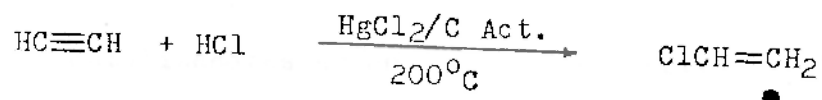
Por tres formas: por cloro gaseoso, ácido clorhídrico y por agentes portadores de halógeno.

#### 3.6.3.1 Por cloro gaseoso

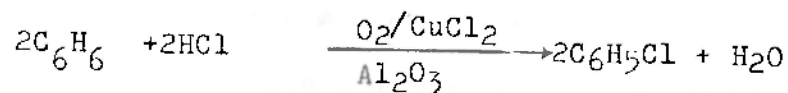


3.6.3.2 Por ácido clorhídrico

3.6.3.2.1 Adición

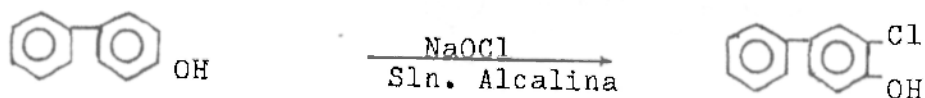


3.6.3.2.2 Sustitución



3.6.3.3 Por agentes portadores de Cloro (carriers)

3.6.3.3.1 Con hipoclorito sódico:



3.6.3.3.2 Con fosgeno:

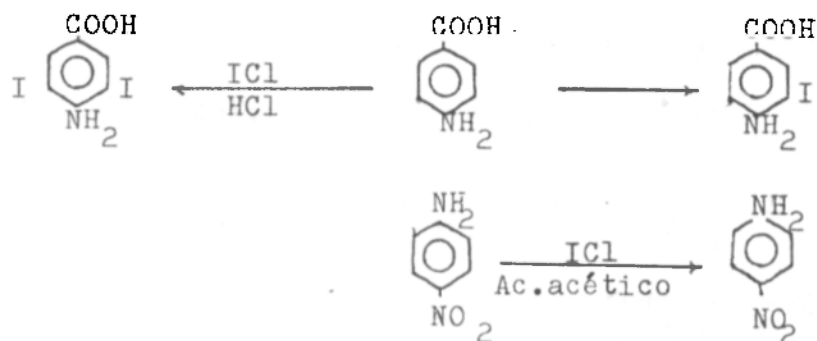


3.6.4 Yodación

Los métodos empleados en la yodación difieren un poco de los usados en cloración o bromación. Debido a

la unión C-I relativamente débil la unión directa de estos dos átomos por reemplazo de hidrógeno sólo es posible en casos excepcionales.

Los catalizadores no son usados frecuentemente; el acelerador que se usa principalmente es el fósforo. El monocloruro de yodo se usa como catalizador para la cloración de compuestos amino debido a su actividad bajo condiciones de operación moderadas:



### 3.6.5 Bromación

En muchos casos la brominación se puede efectuar de manera similar a la usada para clorar. Las reacciones de adición son las mas comunes. El bromo se disuelve en agua frecuentemente, particularmente en la bromación de fenoles. El bromuro de potasio se agrega generalmente al bromo acuoso para incrementar la concentración del bromo soluble molecular.

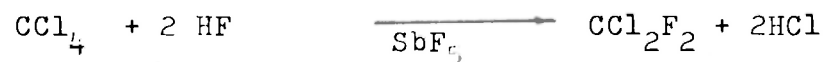


### 3.6.6 Fluoración

Las reacciones de fluoración son muy fuertes. Por lo general se clora primero y luego se hace la fluoración. En forma general:



En particular:



### 3.6.7 Termodinámica y Cinética de la Halogenación

La temperatura es el parámetro más importante. Mediante su variación se obtienen diferentes mezclas de productos clorados.

La reacción es de sustitución, son exotérmicas para el Cl y Br; endotérmicas para el yodo. El cambio de entropía es pequeño en todos los casos. La reacción

de adición es exotérmica para los halógenos.

Las temperaturas de equilibrio para los productos halogenados son del orden de  $1000^{\circ}\text{C}$  para el cloro,  $700^{\circ}\text{C}$  para el Br y hasta  $50^{\circ}\text{C}$  para el yodo.

A alta temperatura reaccionan con mayor facilidad los hidrocarburos saturados; a bajas temperaturas la halogenación es mas probable en los hidrocarburos insaturados.

### 3.6.8 Utilización Industrial de los Hidrocarburos Clorados.

#### 3.6.8.1 Como solventes

Clorometanos, cloroetanos, cloroetilenos.

#### 3.6.8.2 Refrigerantes y propelentes

Ejemplo: 1.1 Dicloroetano.

#### 3.6.8.3 Insecticidas

Ejemplo: Lindano, DDT.

#### 3.6.8.4 Plásticos

Ejemplo: Cloruro de vinilo

3.6.8.5 Productos intermedios para pigmentos y colorantes

3.6.8.6 Otros

3.6.9. Aplicaciones Industriales

3.6.9.1 Cloruro de metilo (c.m.)

El CM se produce por la clorinación del metano y por la reacción entre el metanol y el ácido clorhídrico en fase líquida o de vapor según la siguiente ecuación:



En fase de vapor requiere 350 a 450°C, presión atmosférica y utiliza un catalizador que puede ser cloruro de Zinc sobre piedra pómez o cloruro cuproso sobre carbón activado; en fase líquida la temperatura se reduce de 100°C a 150°C con catalizador de cloruro de zinc.

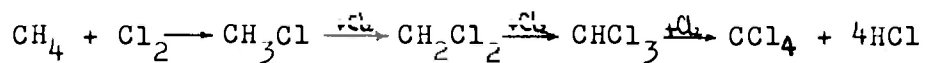
El CM es básicamente un intermedio. Se utiliza aproximadamente en un 60% de su producción para obtención de siliconas; el resto se distribuye para la producción de tetraetilplomo, metil celulosa y de caucho



tipo butilo.

### 3.6.9.2 Clorometanos

Por la cloración del metano también se obtiene el CM, además de los otros clorometanos: cloruro de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) y tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ )



- Temperatura: 350 - 370°C
- Presión: Atmosférica +
- Relación molar  $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$ : 1.7 : 1.0
- Distribución de productos: Cloruro de metilo 58.7%;  
Cloruro de metileno  
29.3%; Cloroformo 9.7%;  
Tetracloruro de carbono 2.3%.

Las proporciones de estos productos pueden variarse por medio de diferentes relaciones de  $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2$ .

El cloruro de metileno es el mas importante de los clorometanos actualmente. Puede reemplazar a los

clorofluorocarbonos en las mezclas propelentes; se usa como agente espumante en la industria de los poliuretanos así como solvente para pinturas y remove-dores industriales. Se usa además en la fabricación de ciertos tipos de penicilina.

El cloroformo tiene su mayor aplicación en la producción de clorodifluorometano  $\text{CHClF}_2$  (fluorocarb-  
no 22).

El tetracloruro de carbono, tiene su futuro más ínti-mamente asociado a la producción de clorofluorocar-bonos que el cloroformo mismo pues alrededor del 90% de los mil millones de libras de su producción se usan para la obtención de los fluorocarbonos 11 y 12.

### 3.6.9.3 Fluorocarbonos

En los procesos industriales de obtención de fluoro-carbonos se procede predominantemente partiendo de hidrocarburos clorados apropiados en los cuales se va sustituyendo gradualmente el cloro por flúor median-te ácido fluorhídrico.

Para la designación de los clorofluorados se ha desa-

rollado un código de cifras que sigue la siguiente norma:

Primer dígito: número de carbonos menos 1

Segundo dígito; número de hidrógenos mas 1

Tercer dígito: número de flúor

Así el diclorodifluorometano,  $\text{Cl}_2 \text{CF}_2$  es el cloro-fluorado 0 1 2.

La producción de los fluorocarbonos se ilustra con el siguiente proceso:



La temperatura está entre 65 y 100°C, presión atmosférica y utiliza catalizador que puede ser  $\text{SbCl}_5$  fundido o un lecho sólido compuesto por fluoruro de aluminio, fluoruro de cromo u oxifluoruros de cromo. Los productos gaseosos de la reacción se liberan primeramente de la cantidad principal de cloruro de hidrógeno y finalmente se lavan con lejía hasta eliminar el ácido; se secan y, después de licuación por compresión se fraccionan en una destilación a presión de 6 a 8 bars.

Aproximadamente la mitad de estos clorofluorocarbonos se utiliza en aerosoles de productos personales como colonias y perfumes, desodorantes y cremas de afeitarse; luego de su uso van a la estratosfera. Aproximadamente el 40% de los fluorocarbonos 11 y 12 se usan en acondicionamiento de aire y refrigeración.

Empleo industrial de los clorofluoroalcanos mas importantes:

COMBINACION	APLICACIONES			
	Refrigerante	Propelente	Limpieza	Prod. Intermedios
$\text{CFCl}_3$	+	+	+	
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	+	+		
$\text{CF}_3\text{Cl}$	+			
$\text{CHFCl}_2$	+			
$\text{CHF}_2\text{Cl}$	+	+		+
$\text{CHF}_3$				+
$\text{Cl}_2\text{FC-CF}_2\text{Cl}$	+		+	+
$\text{CF}_2\text{Cl} - \text{CF}_2\text{Cl}$	+	+		

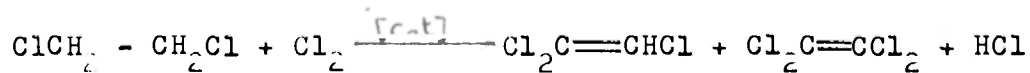
Los clorofluoroalcanos se conocen con los nombres comerciales de FRIGEN (Hoescht), KALTRON (Kalchemie), FREON (Dupont), GENETRON (Allied), ISOTRON (Pensalt

Chem. Equipment), UCON (UCC).

#### 3.6.9.4 Tricloro y tetracloroetileno

El tricloro y tetracloroetileno han adquirido categoría de productos industriales de importancia.

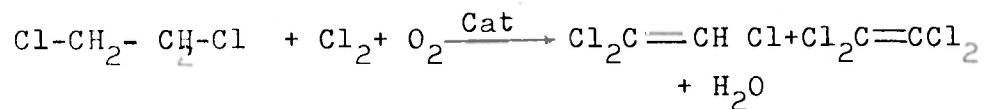
Los antiguos procesos de obtención se basan en la obtención de tetracloroetano producido a base de acetileno, que por dehidrocloración produce el tricloroetileno. El producto empleado perfectamente en los Estados Unidos para su obtención es el 1,2 dicloroetano, el cual por una combinación de reacciones de cloración y de hidrocloración se transforman en una mezcla de ambos productos:



La reacción se realiza entre 350°C - 450°C, con catalizadores en lechos fluidizados (Diamond Shamrock) o catalizadores de lecho fijo (Donan - Chemie) que contienen generalmente  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{AlCl}_3$ .

En otras formas de proceso se evita el desprendimiento de HCl por su oxidación simultánea. Este proceso

por oxidación/dehidrocloración simultánea con cloro y cloruro de hidrógeno como portadores de cloro ha sido desarrollado por la PPG en numerosas instalaciones del mundo:



El catalizador de lecho turbulento que contiene  $\text{Cu Cl}_2$  está ordenado en un haz de tubos reactores verticales, de los cuales cada uno, por separado, representa una unidad de lecho fluidizado. A unos 420°C hasta 450°C y ligera sobrepresión se obtiene una mezcla de tri. y tetracloroetileno, con una selectividad conjunta del 85 - 90%, cuya proporción viene determinada por la proporción 1,2 dicloroetano/ $\text{Cl}_2$ .

El percloroetileno se forma también junto al tetracloruro de carbono en los procesos de clorólisis de propeno o de residuos clorados.

El tricloroetileno se emplea antetodo como disolvente y medio extractor de grasas, aceites, ceras y resinas.

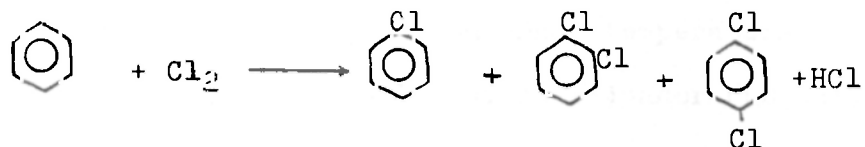
El percloroetileno se emplea preferentemente para la

limpieza de textiles y como medio de extracción y disolvente para grasas y aceites animales y vegetales, así como para desengrasar manufacturas metálicas y textiles. Se usa además como base para la producción de fluorados como 1,2,2 -tricloro- 1,1,2 trifluorocetano que se emplea como líquido frigorífico y como disolvente especial para limpiar metales y metales plásticos (lavado por ultrasonido de circuitos electrónicos). La ICI lo vende con el nombre comercial de Arkolene R 113.

Puesto que el empleo del tri. y percloroetileno requiere tomar precauciones por sus posibles efectos nocivos para la salud, cada vez se están empleando más y más las combinaciones con flúor (clorofluorocarburos o fluorocarburos).

#### 3.6.9.5 Clorobenceno (monoclorobenceno)

El monoclorobenceno así como el ortoclorobenceno y el paradiclorobenceno se forman por cloración del benceno en proporciones determinadas por la temperatura, relación molar del benceno y el cloro, tiempo de residencia y catálisis.



El proceso por lotes en fase líquida tiene las siguientes condiciones generales de operación:

Temperatura: 50 - 100°C

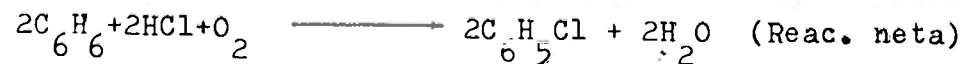
Catalizador:  $\text{FeCl}_3$  \*

Presión: Atmosférica

Productos:	Monoclorobenceno	80%
	p-diclorobenceno	15%
	o-diclorobenceno	5%

\*Se han usado además aluminio y estaño.

El monoclorobenceno también se produce en un proceso en fase de vapor que utiliza una oxicloraación regenerativa con cloruro de hidrógeno como agente de cloración a través de su oxidación a cloro (Proceso Rasching - Hooker).





Las condiciones de reacción son: temperatura 220-260°C, presión atmosférica; catalizador CuO activado sobre sílica.

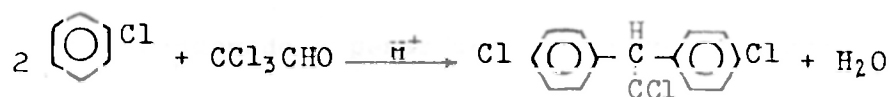
El monoclorobenceno es el material base para la fabricación de una gran variedad de compuestos dentro de los que se incluyen el fenol y la anilina. Otros son el DDT, cloronitrobenzenos, óxido o-aminofenol p-sulfónico y policlorobenzenos. Exceptuando el fenol y la anilina su demanda para los otros productos es pequeña, pero incluyéndolo su demanda mundial es de 350 millones de toneladas anuales.

Los diclorobenzenos son disolventes, desinfectantes y productos intermedios para la obtención de colorantes e insecticidas.

Una reacción industrial importante partiendo del clorobenceno es su nitración a mezcla de posibles o-, m- y p. cloronitrobenzenos, en cuyas proporciones poco se puede influir. El isómero p. aparece con el 65%, el o- con el 34% y el m- sólo con el 1%. La separación de la mezcla de isómeros tiene lugar por una combinación de destilación fraccionada y cristalización.

Los cloronitrobencenos se procesan luego y se emplean en la fabricación de colorantes.

El D.D.T [1.1 - bis (p-clorofenil) -2,2,2 -tricloro-  
etano] se obtiene por una condensación con cataliza-  
ción ácida de clorobenceno con cloral:



### 3.6.9.6 Halogenación en la industria plástica

#### 3.6.9.6.1 Cloruro de vinilo

El cloruro de vinilo tiene una producción mundial del orden de 7 millones de toneladas. Cualquier producto que tenga una producción de esa magnitud se puede producir por varias alternativas.

Históricamente el primer proceso industrial para la producción de cloruro de vinilo fué desarrollado en Alemania por la Griesheim - Elektron. Se basaba en la adición de cloruro de hidrógeno al acetileno procedente del carburo. Posteriormente se usó acetileno procedente de la petroquímica. La vinilación del cloruro de hidrógeno transcurre según la siguiente ecuación:



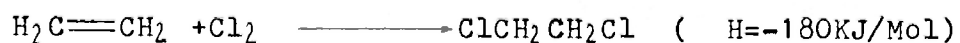
Como catalizador se usa  $\text{HgCl}_2$  sobre carbón activo a  $140^\circ - 200^\circ\text{C}$ . La conversión del acetileno es de 96 - 97% y la selectividad en cloruro de vinilo de un 98%.

Esta vía, basada exclusivamente en acetileno, casi se ha abandonado a pesar de sus menores costos de inversión y proceso, en favor del etileno por ser materia prima mas barata.

El cloruro de vinilo se obtiene hoy casi exclusivamente de la disociación térmica del 1,2 dicloroetano. Este último puede obtenerse por dos vías:

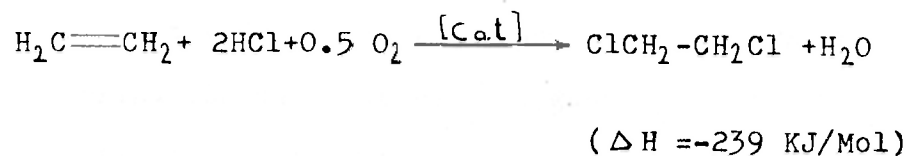
### 3.6.9.6.1.1 Adición del cloro al etileno

Que se efectua preferentemente en fase liquida en un reactor de burbujeo con el producto de reacción como medio de reacción, que contiene disuelto  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  o  $\text{SbCl}_3$  como catalizador, a  $40 - 70^\circ\text{C}$  y 4 - 5 bars.



3.6.9.6.1.2 Por oxiclорación del etileno con cloruro de hidrógeno y  $\text{O}_2$  o aire.

Este proceso se realiza en fase gaseosa a 220 - 440°C y 2 - 4 bars:



Como catalizador se usa  $\text{CuCl}_2$ , depositado sobre materiales de soporte, que frecuentemente contienen activadores y estabilizadores como cloruros de tierras raras y materiales alcalinos (metales) (o catalizador tipo Deacon).

La transformación posterior del 1,2 dicloroetano se hace por dehidrocloración en fase gaseosa.



Condiciones de pirólisis: Temp: 400°C - 600°C; presión: 25 - 35 bars. Se puede usar pomez o carbón impregnados con  $\text{BaCl}_2$  o  $\text{ZnCl}_2$  como catalizador (corta duración del catalizador). La conversión es del 50 - 60% y la selectividad del 95% para la reacción catalizada.

Los procesos mas modernos de producción de cloruro de vinilo integran las dos reacciones para su obtención a partir de etileno. En un primer paso hacen la clorinación directa; en un segundo paso realizan la pirólisis del 1,2 Dicloroetano y, finalmente el tercer paso es la oxiclорinación en la que el HCl de la pirólisis reaccionan con etileno y oxígeno a 330° - 420°C; el 1,2 Dicloroetano que se produce se recicla a la unidad de pirólisis.

El proceso de oxiclорinación es sin embargo la base del sistema que puede variar usando reactores de lecho fijo o fluidizado y usar aire u oxígeno. El oxígeno parece ser el mas adecuado y entre los reactores hay poca diferencia en cuanto a superioridad de uno de ellos.

Uno de los procesos mas modernos de obtención de cloruro de vinilo es el TRANSCAT, que, a partir del etano, lo obtiene mediante una combinación de clorinación, clorinación y dehidroclorinación en un reactor de sal fundida (cloruro de cobre- cloruros alcalinos). El proceso se hace según las siguientes reacciones:



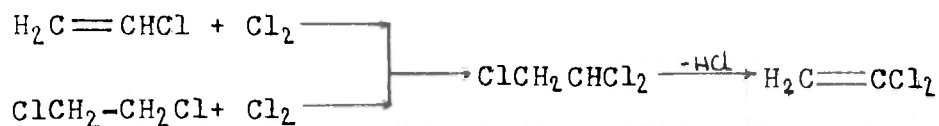
Este proceso no se restringe al etano. La materia prima puede ser etileno, total o parcialmente o en una mezcla de residuos organoclorados y subproductos. Este proceso puede usarse además para la producción de tricloroetileno y percloroetileno, así como clorometanos.

El cloruro de vinilo se usa especialmente como monómero y en pequeña cantidad como comonómero para la obtención de polímeros. Una pequeña porción se usa para obtener clorados del etano (a partir del 1,2 Dicloroetano). El propio 1,2 dicloroetano se utiliza como disolvente de resinas, asfalto, bitumen y caucho, así como extractor de grasas y aceites.

En la industria plástica (polímeros) el uso del cloruro de vinilo está distribuido aproximadamente en 55% para tuberías, 15% para películas, 10% para recubrimientos y 10% para productos moldeados.

### 3.6.9.6.2 Cloruro de vinildeno

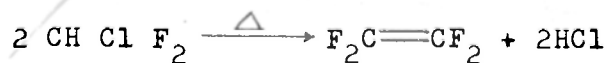
Para la obtención de cloruro de vinildeno se cloran primeramente el cloruro de vinilo o el 1,2 dicloroetano a 1,1,2 tricloroetano, el cual por dehidroclocación con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{NaOH}(\text{ac})$  a  $100^\circ\text{C}$  se transforma en cloruro de vinildeno:



Se usa, como comonómero del cloruro de vinilo (85% CVD + 15% CV) para recubrimiento de láminas (hidrato de celulosa y polipropeno).

### 3.6.9.6.3 Tetrafluoroetileno

El tetrafluoroetileno se obtiene industrialmente por la termólisis del cloro-difluorometano con eliminación de HCl:

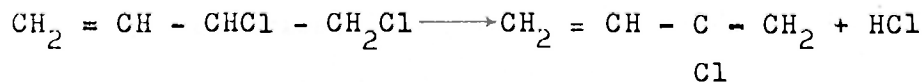


La reacción se realiza de  $600^\circ$  a  $800^\circ\text{C}$  en un tubo de conducción de platino u otro material resistente a la corrosión.

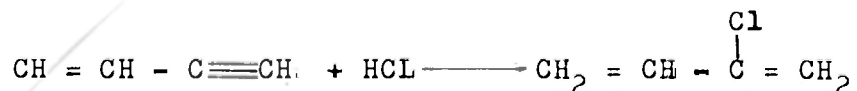
El tetrafluoroetileno es un gas venenoso que se emplea preferentemente en la obtención de politetrafluoroetileno y en menor proporción para la obtención de copolímeros y telómeros. De su copolimerización con etileno se obtienen materiales aislantes.

#### 3.6.9.6.4 Cloropreno

El cloropreno (2 - cloro, 1,3 - butadieno) se produce a partir del butadieno por clorinación a alta temperatura seguida de isomerización a 3,4 - di cloro - 1 - buteno ( $\text{CH}_2 = \text{CH Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ ) que a su vez es dehidroclorinado hasta cloropreno:



La síntesis convencional del cloropreno es la adición de cloruro de hidrógeno al vinyl-acetileno:

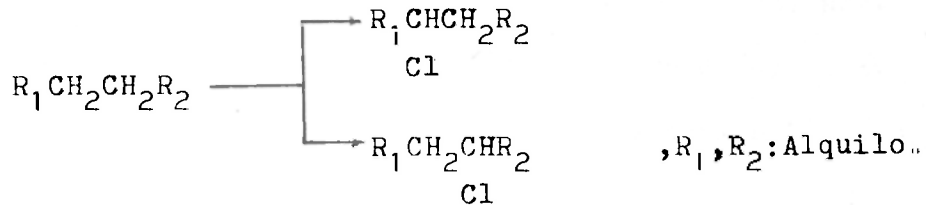


La polimerización del cloropreno proporciona un caucho con excelente resistencia a aceites, solventes y craqueo por ozono.



### 3.6.9.6.5 Cloroparafinas

La reacción para su producción se realiza en fase líquida a 120°C (y subsiguiente eliminación catalítica de HCl a 250 - 350°C con silicato de aluminio o relleno metálico en columnas de acero para producción de olefinas).



Las monocloroparafinas son utilizadas para la obtención de olefinas por dehidrocloración. En la cloración de olefinas predomina la sustitución de hidrógenos secundarios; la monocloración se favorece por una alta relación de hidrocarburo a cloro.

Las monocloroparafinas se usan además para la producción de detergentes.

Las policloroparafinas con un contenido de cloro hasta de un 70% se obtienen por la cloración de n parafinas de C<sub>10</sub> - C<sub>30</sub> en reactores de columna de burbujeo a 60 - 120°C y ligera sobrepresión. Las cloroparafinas se usan como plastificantes (PVC), aditivos para

aceites y pinturas y como medio de impregnación para acabados textiles resistentes a las llamas e impermeabilización de los mismos.

### 3.7 AMINACION

Las aminas se pueden definir como derivados del amoníaco, donde uno o mas hidrógenos se reemplazan por grupos alquilo, arilo, cicloalquilo o heterocíclicos.

Referidas al estado del átomo de nitrógeno las aminas se clasifican como aminas primarias ( $\text{RNH}_2$ ), secundarias ( $\text{R}_2\text{NH}$ ) y terciarias ( $\text{R}_3\text{N}$ ).

#### 3.7.1 Procesos de aminación

##### 3.7.1.1 Aminación por reducción (síntesis de aminas por métodos reductivos).

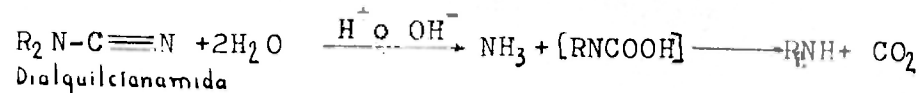
##### 3.7.1.1.1 Reducción de grupos

$\text{RNO}_2$  (Nitro) , Azo ( $\text{R-N=N-R}$ ) ,Díazo ( $\text{R-N=N-H}$ )

Hidroxilamina( $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{NOH}$  ), Azoxy( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\uparrow}{\text{N}}}=\text{NR}$ )

##### 3.7.1.1.2 Reducción de nitrilos, amidas, oximas y amidas.

Ejemplo:



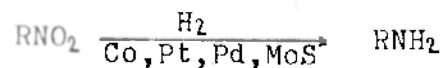
### 3.7 .1.1.3 Métodos de reducción

3.7 .1.1.3.1 Por reducción utilizando el hidrógeno naciente de la reacción metal-ácido.



El hidrógeno naciente es sumamente reactivo.

3.7 .1.1.3.2 Reducción catalítica (usando hidrógeno y catalizador).



Este método se llama vapor-slurry. La reacción puede ser muy controlada y da resultados muy específicos.

3.7 .1.1.3.3 Reducción con sulfuro

Los sulfuros metálicos y alcalinos reducen parcialmente algunos compuestos polinitroaromáticos o nitroaminas. Ejemplo:



Es un proceso de reducción "suave" o "benigno" porque se facilita para reducir uno o dos grupos.

3.7.1.1.3.4 Reducción electrolítica (de escaso uso técnico)



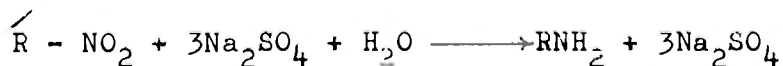
3.7.1.1.3.5 Reducción con metal y álcali (reducción anódica selectiva).

3.7.1.1.3.6 Reducción con hiposulfito de sodio en solución alcalina.

Para reducir nitrofenoles y compuestos nitrados sensitivos:



3.7.1.1.3.7 Reducción con sulfito de sodio



3.7.1.1.3.8 Reducción con sodio y alcoholato de sodio



#### 3.7.1.1.4 Aspectos cinéticos y termodinámicos

Dentro de los factores que afectan la reacción se encuentran la concentración de los reactivos, los catalizadores y la presencia de agitación. La reacción obedece normalmente la ecuación de Arrhenius :

$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$  . Normalmente estas reacciones son exotérmicas y la recuperación de los productos es un factor importante a considerar.

#### 3.7.1.2 Amonólisis

La formación de una amina por acción del amoníaco se llama amonólisis. Cuando la acción la realizan otras aminas se denomina aminólisis.

El amoníaco se puede utilizar en forma líquida o gaseosa, como hidróxido de amonio ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), o en presencia de solventes inertes. Para todos los casos se utilizan catalizadores.

#### 3.7.1.2.1 Reacciones de amonólisis para producción de aminas.

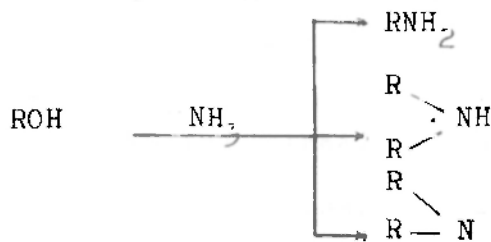
##### 3.7.1.2.1.1 A partir de haluros (catalizado por sales y óxidos de cobre)



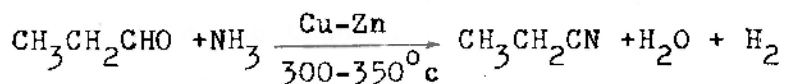
3.7.1.2.1.2 Reemplazo de grupos sulfito y sulfato.



3.7.1.2.1.3 Amonólisis de alcoholes



3.7.1.2.1.4 Amonólisis de grupos carbonilos (hidroxiamonólisis)



3.7.2 Aplicaciones Industriales

3.7.2.1 Metilaminas

La síntesis de las metilaminas a partir del metanol y el amoníaco presenta el problema de la distribución de los productos de reacción:



Temperatura: 380-450°C

Presión: 200 psi

Catálisis: Gel de númina

Conversión: 95% (de metanol), 97% (de amoniaco)

Relación molar:  $\text{NH}_3 : \text{CH}_2\text{OH} \quad 2 : 1$

Relación de productos (% molar) en el equilibrio a 450°C.

Monometanolamina (MMA) : 43%

Dimetilamina (DMA) : 24%

Trimetilamina (TMA) : 33%

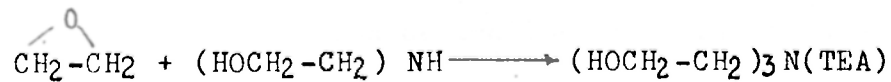
De las tres la mas usada es la DMA. Su producción puede incrementarse por reciclaje de la MMA.

El uso principal de la MMA es para la síntesis de Sevin (Carbory), un insecticida ampliamente usado, Se usa además para la producción de otros pesticidas y productos farmacéuticos. La DMA tiene muchos usos, pero sobresale su utilización para la síntesis de solventes (dimetilformamida y dimetilacetamida) para fibras acrílicas y poliuretánicas y para la síntesis de varios agentes tensioactivos y químicos del caucho, así como la dimetil hidrozina asimétrica que se usa como combustible para cohetes. La TMA tiene su mayor uso en la síntesis de sales de colina que

son aditivos de alta energía para alimento de aves de corral.

### 3.7.2.2 Etanolaminas

Las mono, di y trietanolaminas (MEA, DEA y TEA respectivamente) se obtienen de la mezcla producto de la reacción del óxido de etileno con amoníaco acuoso (25 - 50%).



Temperatura: 30 - 40°C

Presión: 10 - 20 psig

Relación molar: Amoníaco: Óxido de etileno 10 : 1

Distribución de productos: Monoetanolamina: 75%

Dietanolamina: 21%

Trietanolamina: 4%

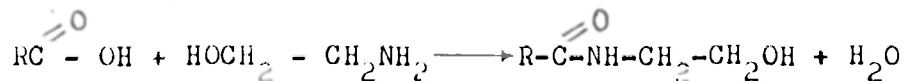
Variando las relaciones molares se obtienen diferentes distribuciones de productos. Un efecto similar



se observa al modificar la temperatura (de 50º a 275ºC) y la presión (de 15 a 1500 psi).

El uso directo mas importante de las etanolaminas es en lavado de gases ácidos (remoción de S, SO<sub>2</sub>..etc). Se utilizan en amplia escala en la producción de detergentes. Se usan además como inhibidores de corrosión y para estabilizar los orgánicos clorados previniendo su descomposición por la presencia de metales o compuestos metálicos.

En el caso de los detergentes se utilizan extensamente para la producción de tensioactivos de etanolamida de ácidos grasos:



Estas monoetanolamidas se usan en los detergentes en polvo de trabajo pesado como estabilizadores de espuma, inhibidores de corrosión y mejoradores de enjuagado.

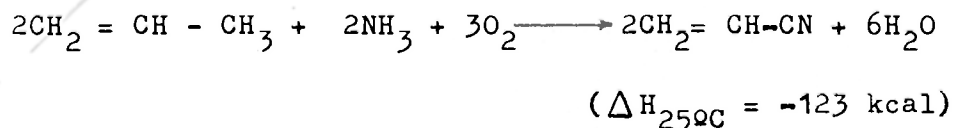
Los jabones a base de etanolaminas son los productos que siguen en consumo de etanolaminas detrás de los

detergentes. Estos se forman por la reacción de una etanolamina con un ácido graso (una reacción similar a la de formación de la etanolamida), a baja temperatura y sin catálisis. El producto es mas una sal que una amida. Estos jabones se usan extensamente en preparaciones cosméticas.

Una amplia gama de productos caseros y de especialidades industriales usan los jabones de etanolaminas. Dentro de ellos se incluyen los lubricantes "solubles" y aceites de corte; abrillantadores de pisos, muebles, automóviles y metales; limpiadores solventes; removedores de manchas y pinturas y limpiadores de pisos, techos, maderas, etc.

### 3.7.2.3 Acrilonitrilo

Se obtiene a partir de la oxidación aminativa del propileno:



Temperatura: 400 - 500°C

Presión: 5 - 30 psig

Catalizador: C.41

Tiempo de res: 2 - 25 s.

Reactor: Lecho fluidizado

Productos de reacción: 1 kg de propileno da:

Acrilonitrilo: 0.73 k

Acetonitrilo: 0.11 k

Cianuro de hidr: 0.13 k

Todos los productos pueden separarse para su mercadeo.

Se pueden utilizar reactores con catalizador en lecho fijo o fluido. Los mas comunes son los segundos.

El uso mas importante del acrilonitrilo es para la producción de plásticos y resinas.

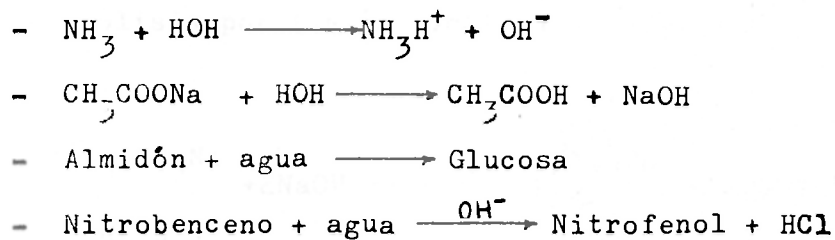
### 3.8

#### HIDROLISIS

El término hidrólisis se aplica a las reacciones orgánicas o inorgánicas donde el agua efectúa una doble descomposición con otro compuesto, yendo el hidrógeno a un producto y el hidroxilo al otro.

Algunos ejemplos de la hidrólisis son:

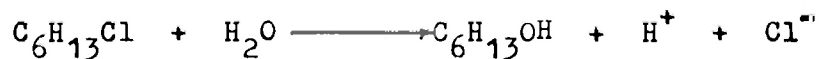




En la química orgánica la hidrólisis tiene un significado amplio. Se incluyen la inversión de azúcares, el rompimiento de proteínas, la saponificación de grasas y otros ésteres y, por conveniencia se entiende por hidrólisis además muchos casos en los que se agrega álcali o ácido al agua de reacción.

### 3.8.1 Formas de realizar la Hidrólisis

#### 3.8.1.1 Hidrólisis con agua



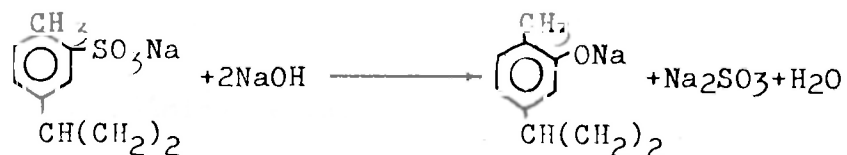
#### 3.8.1.2 Hidrólisis con ácido

Sacrificación de la celulosa

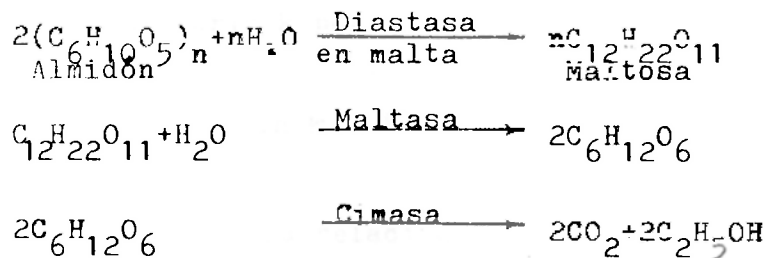
#### 3.8.1.3 Hidrólisis alcalina

Producción de jabón

3.8.1.4 Hidrólisis por fusión alcalina



3.8.1.5 Hidrólisis enzimática



3.8.2 Agentes Hidrolizantes

Los casos en los que el agua por sí sola efectúa la hidrólisis son raros. Para una rápida y completa reacción es indispensable casi siempre un agente acelerante.

Los agentes hidrolizantes mas importantes son:

3.8.2.1 Hidrolizantes ácidos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HCl}$

3.8.2.2 Hidrolizantes alcalinos tales como  $\text{NaOH}$  y carbonatos de sales alcalinas.

3.8.2.3 Hidrolizantes enzimáticos como la amilasa y la celulosa.

3.8.3 Termodinámica de las Reacciones Hidrolíticas

La fuerza impulsora de la reacción es el cambio de energía libre que está relacionado con la constante de equilibrio  $k$  por.

$$\Delta F^{\circ} = -RT \ln k \quad (\circ = \text{reactantes en estado estandar})$$

Por medio de la relación termodinámica

$$\Delta F^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

se relaciona el cambio de energía libre con el calor de reacción ( $-\Delta H^{\circ}$ );  $\Delta S^{\circ}$  es el cambio de entropía que acompaña a la reacción; si el cambio de energía libre es negativo la reacción procede, pero si es positivo y mayor de 10 kcal/mole la reacción es inadecuada para propósitos prácticos.

3.8.4 Cinética

Debido a que es de mucho interés comercial el hecho de que la reacción se efectúe o no rápidamente es de mucha importancia la rata de aproximación al equilibrio que alcanza la reacción. Aún si termodinámicamente es

es posible se deben buscar por medio de variaciones de temperatura, presión, relaciones de concentración y presencia de catalizadores, las condiciones óptimas de la velocidad de reacción.

En este sentido se busca obtener la mayor temperatura practicable; las reacciones hidrolíticas, como muchas otras, siguen aproximadamente la norma de que su velocidad se duplica por cada 10°C de elevación de temperatura.

El efecto de la concentración de reactivos es menos importante observándose en general que naturalmente su incremento acelera la reacción con el inconveniente de que a altas concentraciones aparecen productos indeseables.

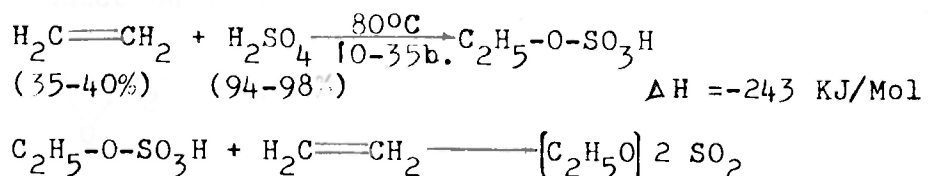
### 3.8.5 Aplicaciones Industriales

#### 3.8.5.1 En procesos petroquímicos

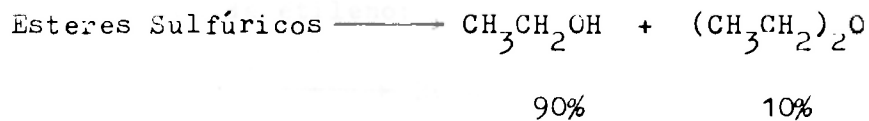
##### 3.8.5.1.1 Producción de alcohol etílico a partir de etileno.

###### 3.8.5.1.1.1 Por hidratación indirecta por adición del ácido

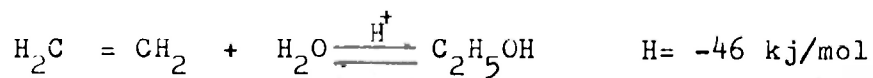
sulfúrico al etileno y, finalmente saponificación del éster del ácido sulfúrico.



Ambos ésteres sulfúricos se hidrolizan finalmente a etanol a temperaturas entre 700 y 1000C en torres revestidas de material resistente a ácidos:



3.8 .5.1.1.2 Por hidratación directa catalítica



Para este proceso se utilizan catalizadores:

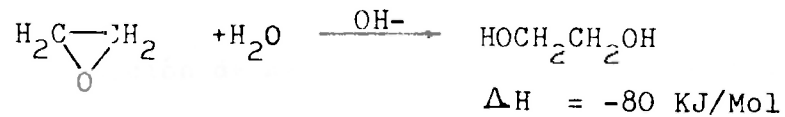
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  o arcilla tratada con HF o  $\text{WO}_2$

Las condiciones de operación son 3000C y 70 Bars; la proporción utilizada de agua a etileno es 0.6 : 1 y su conversión es del 4% lo que hace ne-

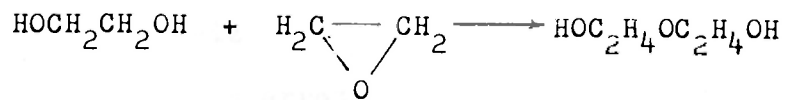


cesario su reciclaje.

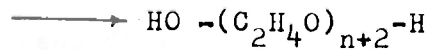
3.8.5.1.2 Producción de glicoles



Si en la hidratación del óxido de etileno se disminuye la parte de agua se forman progresivamente di, tri y polietilenglicoles:



+n de óxido de etileno:



3.8.5.2 Hidrólisis de materiales biomásicos

3.8.5.2.1 Hidrólisis de vegetales

Se centrará la discusión en la hidrólisis de la celulosa, componente principal del tejido fibroso de la pared celular de las plantas.

La celulosa es un polímero natural constituido por un gran número de unidades de  $\alpha$ -Glucosa. En todo

material celulósico se encuentran presentes la hemicelulosa y la lignina, las cuales son polímeros de pentosas, hexosas y fenilpropano.

Composición de algunos residuos agrícolas\*

<u>Material</u>	<u>Celulosa</u>	<u>Pentosas</u>	<u>Legnina</u>
Bagazo de caña	46.0	24.5	20.0
Cascarilla de algodón	35.1	21.0	16.8
Tusas de maíz	36.5	28.1	10.4
Cascarilla de arroz	28.8	-	35.8
Cáscara de coco	25.2	-	35.8

\*Porcentaje en peso de los principales componentes expresado en base seca.

Hay dos formas de hidrolizar la celulosa, mediante un proceso enzimático o por tratamiento ácido. Este último puede hacerse mediante ácido concentrado o diluido.

En el proceso ácido se extrae el material celulósico previamente dividido con ácido clorhídrico (p.ej 40% a 20°C) o sulfúrico (p.ej 0.5% a 130°C).

La celulosa se disuelve y la lignina queda como un sólido.

El proceso enzimático requiere condiciones asépticas, y baja temperatura; los microorganismos mas comunmente usados son el 'tricoderma viride' y el 'asperidius niger'.

La glucosa obtenida de la hidrólisis de la celulosa puede ser procesado por medio de la fermentación para la obtención de etanol, cetonas, ácidos, etc.

La lignina tiene uso directo como sustituyente del fenol en la fabricación de poliuretanos; puede utilizarse como combustible y para la obtención de carbón activado.

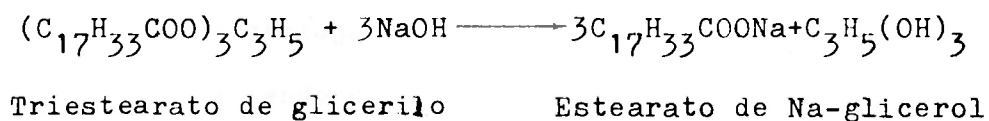
#### 3.8.5.2.2. Hidrólisis de productos animales

##### 3.8.5.2.2.1 Obtención de ácidos grasos

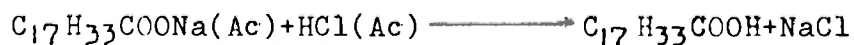
Las grasas naturales, constituídas esencialmente por triglicéridos, son la fuente mas importante de los ácidos grasos. Los ácidos grasos naturales,

fuera de algunas excepciones son ácidos monocarboxílicos derivados de las series parafínica, olefinica o polietilénica de los hidrocarburos.

El método mas antiguo de producción de ácidos grasos es la producción de jabón mediante la saponificación de las grasas:



La reacción de saponificación se realiza a presión atmosférica y a temperaturas entre 20 y 100°C, en solución acuosa. El jabón sódico se separa a pH inferiores a 4



AC. Esteárico

El ácido esteárico (o cualquiera otro) se separa por diferencia de densidades y posteriormente se le retira el exceso de ácido inorgánico por lavado con soluciones salinas.

Otro proceso utilizado es el método Twitchell que realiza la hidrólisis directa de la grasa a temperaturas de 90 - 110°C en reactores discontinuos por catálisis de mezclas de ácidos alquil aril sulfónicos o cicloalifático sulfónicos mezclados con ácido sulfúrico.

Estos dos métodos presentan, además de ser discontinuos, la desventaja de los largos tiempos de reacción y la tendencia a oscurecer los productos.

Actualmente se realiza la hidrólisis en reactores continuos a alta presión por la reacción directa con el agua. Este proceso es el utilizado en las modernas instalaciones de saponificación continua para producción de todo tipo de jabones, mediante la reacción posterior de los ácidos grasos con soda, previa separación del glicerol por centrifugación.

### 3.9

#### OXIDACION

En los productos orgánicos, constituidos básicamente por el carbono la introducción de heteroátomos con caracter mas electronegativo que el carbono causan su oxidación. Desde este punto de vista se

puede observar que muchas reacciones químicas orgánicas podrían considerarse como reacciones de oxidación.

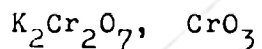
Sin embargo, dentro de la clasificación de reacciones de síntesis orgánicas que acá se acoge se entiende por oxidación aquellas reacciones en las cuales hay intervención del oxígeno directa o indirectamente.

3.9 .1 Agentes Oxidantes

3.9 .1.1 Oxígeno

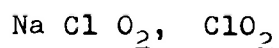
3.9 .1.2 Permanganatos

3.9 .1.3 Dicromatos de potasio y anhídrido crómico

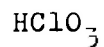


3.9 .1.4 Acido y sales hipoclorosas

3.9 .1.5 Clorito de sodio y dióxido de cloro



3.9 .1.6 Cloratos (ácido clórico)



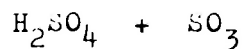
3.9 .1.7 Peróxidos

3.9 .1.8 Acido nítrico y óxidos de nitrógeno

3.9 .1.9 Sales de cobre (cloruros)

3.9 .1.10 Fusión alcalina

3.9 .1.11 Oleum (Acido sulfúrico fumante)



3.9 .1.12 Ozono

3.9 .2 Tipos de Reacciones Oxidativas

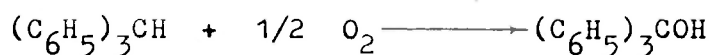
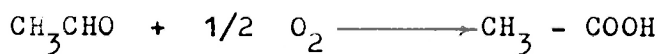
3.9 .2.1 Dehidrogenación.

Por ejemplo la transformación de un alcohol primario a un aldehído o de un alcohol secundario a una cetona.



3.9.2.2 Introducción de oxígeno

Por ejemplo la oxidación de un aldehído a un ácido,  
o de un hidrocarburo a un alcohol



3.9.2.3 Dehidrogenación y oxigenación combinadas

Como ocurre cuando se preparan aldehídos de hidro-  
carburos.



3.9.2.4 Dehidrogenación y condensación molecular

Por ejemplo cuando dos moléculas de benceno forman  
el difenilo



3.9.2.5 Deshidrogenación, oxidación y rompimiento de enla-  
ces C - C

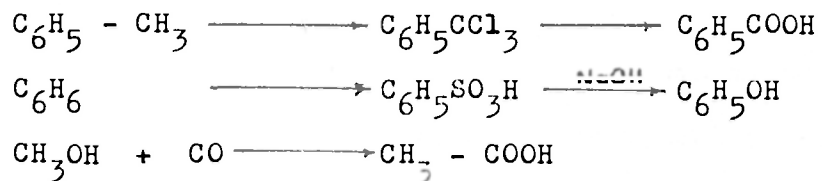
Por ejemplo la oxidación de naftaleno a anhídrido  
ftálico





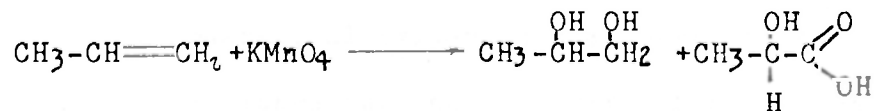
3.9.2.6 Oxidación indirecta

Es la realizada mediante reacciones intermedias.



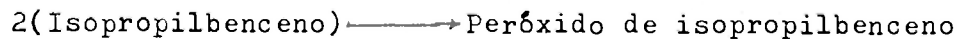
3.9.2.7 Oxidación de olefinas

La cual puede ser parcial en condiciones moderadas o en condiciones mas severas dará origen a aldehídos y ácidos de menor peso molecular (con rompimiento de enlace).



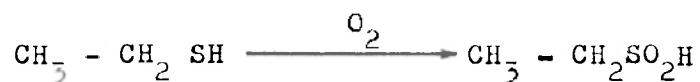
3.9.2.8 Peroxidación

En las cuales las moléculas del compuesto oxidado se condensan para formar un compuesto de mayor peso molecular y mayor grado de oxidación.



3.9.2.9 Oxidación de los grupos amino o sulfuroso

Ejemplo: la oxidación de un mercaptano



### 3.9.2.10 Combustión

La cual es una deshidrogenación con rompimiento de enlaces y oxigenación, pero por su importancia, se clasifica separadamente.

### 3.9.3 Aspectos Cinéticos y Termodinámicos

Las reacciones de oxidación producen compuestos mucho mas estables que los reactantes y es por eso que son exotérmicas con una baja energía de activación o disminución de los niveles de energía libre. En general, al oxidar un compuesto hay que tomar precauciones para no permitir una oxidación en exceso.

A pesar de esta circunstancia solamente cuando se logran velocidades de reacción alta se puede considerar que una reacción de oxidación tiene aplicación industrial.

La oxidación en fase líquida se usa para sustancias de alto peso molecular, o inestables a alta tempe-

ratura, o cuando el agente oxidante no es volátil. La oxidación en fase de vapor se emplea con sustancias volátiles, térmicamente estables y resistentes a oxidación continuada. La catálisis puede ser en forma sólida o líquida.

Para controlar las reacciones se manipulan el tiempo de residencia, temperatura, cantidad de agente oxidante y tipo de catalizador.

La oxidación de los carbonos que conforman los hidrocarburos alifáticos se realiza hasta que uno de ellos se enlace doblemente a un oxígeno; en ese momento la oxidación se para momentáneamente, hecho que se aprovecha para recuperar ese producto. Los compuestos aromáticos con cadenas alifáticas son atacados preferencialmente sobre la cadena; el rompimiento del anillo aromático se evita por el uso de aire a presión en una reacción en fase líquida no catalizada.

El aspecto mas común a tener en cuenta para el control de la reacción desde el punto de vista termodinámico es la remoción del calor generado.

Como se dijo antes, el equilibrio es generalmente favorable y no hay necesidad de considerar los cambios de energía libre o el cálculo de las constante de equilibrio.

Siendo estas reacciones ramificadas, ya que en general en todos los casos se forma una mezcla de sustancias se requieren catalizadores selectivos, El tipo de catálisis y la fase en que se opera determina las condiciones de operación.

La catálisis se selecciona de modo que se obtengan la velocidad y selectividad requeridas, a las temperaturas mas bajas posibles.

### 3.9.4

#### Aplicaciones Industriales

#### 3.9.4.1

#### Acido cianhídrico y oxamida

El ácido cianhídrico es uno de los sillares de la síntesis orgánica. Para su obtención son usados dos procesos: deshidratación de formamida y reacción oxidativa o deshidrogenante con hidrocarburo, preferentemente metano. El proceso a partir del metano sigue la siguiente reacción:



(  $\Delta H=473$  kJ/mol)