

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS Y PRODUCTOS DERIVADOS.

Los hidrocarburos aromáticos, principalmente benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno, son compuestos básicos de partida para la síntesis de materias primas plásticas, cauchos sintéticos y otros productos orgánicos de interés industrial. La mayor parte se obtiene del petróleo, y sólo una pequeña proporción del carbón.

Aunque el contenido de aromáticos originalmente presente tanto en el petróleo como en el carbón es bajo, en determinados procesos de tratamiento térmico o catalítico de refinerías y coquerías se producen en proporciones significativas que hacen económica su separación, obteniéndose actualmente de la gasolina reformada, de la gasolina de pirólisis y del alquitrán de la hulla. También pueden sintetizarse a partir de LPG (propanos, butanos o mezclas de ambos) mediante aromatización catalizada (proceso Cyclar de BP) pero esta vía de obtención se emplea en un número muy reducido de instalaciones industriales.

En la coquización de la hulla, los compuestos de elevado peso molecular sufren disociaciones y transposiciones, obteniéndose un alto porcentaje de hidrocarburos aromáticos que pueden extraerse del alquitrán resultante, de la fracción acuosa condensada, o del gas de coquería. De este último se les separa por lavado con aceite o por adsorción sobre carbón activado, obteniéndose el benzol bruto, rico en benceno. El agua de coquerías contiene una pequeña proporción de fenol, cresoles y xilenoles que pueden recuperarse por extracción líquido-líquido. El alquitrán de hulla, que contiene BTX (benceno, tolueno y xilenos), fenoles, naftaleno, antraceno, etc., se separa por destilación en diferentes fracciones, la primera de las cuales, el aceite ligero (T final de ebullición = 180 °C) contiene la mayor parte de los BTX.

1. SEPARACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS BTX

Antes de efectuarse la separación de los aromáticos, la gasolina de pirólisis (procedente del craqueo con vapor para la obtención de olefinas) o el benzol bruto de coquerías, se somete a una hidrogenación para eliminar las olefinas polimerizables. La gasolina reformada se puede procesar directamente para la separación de aromáticos.

El primer paso de la separación es normalmente una destilación para separar la fracción en el intervalo de 80 – 145 °C que se va a fraccionar, teniendo en cuenta las temperaturas de ebullición de los BTX y eliminando los extremos ligeros y pesados:

	T (°C)
Benceno	80
Tolueno	110
EB	136
Px	138
Mx	139
Ox	145

Debido a la formación de mezclas azeotrópicas entre algunos aromáticos, nafténicos y parafínicos dentro de este intervalo, el paso siguiente es la separación de los aromáticos

de los no aromáticos con el empleo de disolventes por destilación azeotrópica, extractiva o mediante extracción líquido-líquido.

En la destilación azeotrópica, la adición de un disolvente polar como acetona o metanol aumenta la volatilidad de los no aromáticos, que salen por cabeza, permaneciendo como colas los aromáticos; esta técnica resulta económica cuando el contenido de aromáticos es alto ($> 90\%$) y por tanto la cantidad de no aromáticos a separar es baja, como por ejemplo en la gasolina de pirólisis o en el benceno bruto obtenido en la coquización del carbón.

En la destilación extractiva se emplea un disolvente selectivo de aromáticos (N-metilpirrolidona, sulfolano, dimetilformamida, etc.) que disminuye la volatilidad relativa de los aromáticos, separándose los no aromáticos por cabeza y como colas el disolvente y los aromáticos. Se emplea principalmente cuando el contenido de aromáticos es del orden del $65 - 90\%$, como en la gasolina de pirólisis y es de aplicación más restringida, aunque algunos disolventes permiten la separación conjunta de p.ej. benceno y tolueno.

La **extracción líquido-líquido** es la técnica más extendida y la primera que se utilizó industrialmente, pudiéndose extraer simultáneamente los aromáticos de una mezcla en concentraciones muy diferentes. Los disolventes empleados son prácticamente los mismos que en la destilación extractiva, pero debe evitarse la miscibilidad de las dos corrientes. La extracción líquido-líquido ha sido reemplazada en algunas aplicaciones por la destilación extractiva, obteniéndose un ahorro de energía y de inversión, pero continúa siendo la técnica más utilizada para la separación de aromáticos de las gasolinas reformadas. En el siguiente diagrama de flujo se representa una extracción con sulfolano seguida de la recuperación del disolvente.

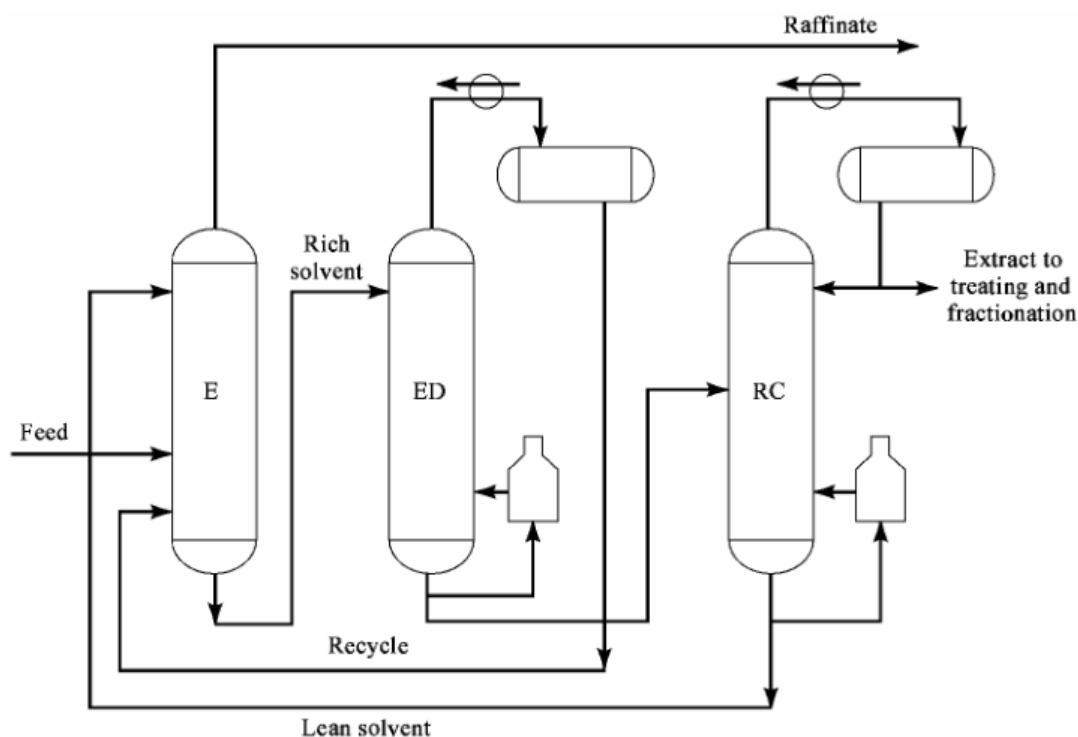


Figura 1. Proceso de extracción con sulfolano de Shell. E: extracción; ED: destilación extractiva; RC: columna de recuperación.

Los aromáticos de la alimentación se extraen en la columna **E** con el disolvente que se introduce por cabeza y fluye hacia abajo, saliendo los no aromáticos (refinado) por cabeza, de los cuales se extrae con agua el resto del disolvente en una segunda columna (no mostrada en el esquema). En la columna **ED** se separan los no aromáticos por cabeza, retornando al extractor como contrasolvente. El fondo de este stripper es una corriente de aromáticos y disolvente que se separa en la columna siguiente (**RC**).

El diagrama de flujo de la destilación extractiva es más simple, ya que se requieren menos columnas. En el esquema siguiente se representa la separación de benceno mediante destilación extractiva. La alimentación se precalienta y alimenta a la columna de destilación, en la que también se alimenta por cabeza el disolvente. La fracción no aromática, conteniendo una mínima cantidad de benceno, se separa en cabeza de la columna. La mezcla de disolvente y benceno se separa en otra columna, en cuyo fondo se recupera el disolvente, que retorna a la destilación extractiva. Normalmente la destilación extractiva está precedida de una destilación para obtener la fracción de aromáticos correspondiente.

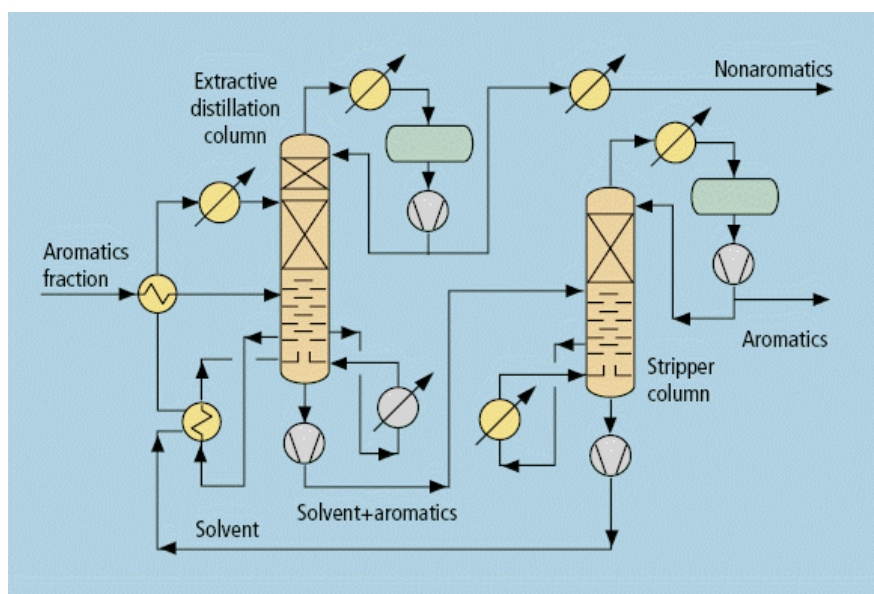


Figura 2. Esquema de la destilación extractiva.

Una vez separados los no aromáticos, pueden separarse por destilación los diferentes componentes de la fracción aromática: benceno, tolueno, orto xileno (Ox), C_8^+ y, si se quiere, también el EB. La mezcla residual de Mx y Px no puede separarse económicamente por destilación, debido a la proximidad de los puntos de ebullición.

La separación de las mezclas de Mx y Px se efectúa por cristalización o, en las instalaciones más modernas, mediante tamices moleculares. En la separación por cristalización, se aprovecha la diferencia entre los puntos de fusión del Mx ($-47\text{ }^\circ\text{C}$) y del Px ($13\text{ }^\circ\text{C}$). La mezcla, secada previamente para evitar formación de hielo, se enfría progresivamente, obteniéndose una suspensión de cristales que se separan del líquido mediante filtros o centrífugas. Después de una serie de redisoluciones y cristalizaciones, se puede llegar a obtener Px de alta pureza. El m-xileno sólo llega a una pureza del 85 %, dado que se forma un eutéctico a $-60\text{ }^\circ\text{C}$.

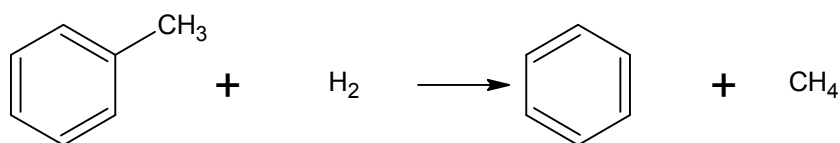
Modernamente, con la técnica de separación por tamices moleculares, se puede separar el Px, debido a la linealidad de su estructura, de mezclas de aromáticos C8 o de una mezcla de Mx y Px (procesos Aromax y Parex). La adsorción se efectúa en fase líquida y el Px retenido en los poros del tamiz se extrae posteriormente con un hidrocarburo.

Procesos de transformación de aromáticos

Dado que la industria química tiene una demanda de hidrocarburos aromáticos que no puede satisfacerse con la distribución de aromáticos obtenida directamente de las gasolinas reformadas y de pirólisis, se han desarrollado procesos de transformación de hidrocarburos aromáticos entre sí. De un modo global, el objetivo de estos procesos es contrarrestar el exceso de oferta de tolueno y el defecto de las de benceno y xilenos. Los procesos más significativos son:

- Hidrodesalquilación de tolueno
- Isomerización del m-xileno
- Desproporcionamiento de tolueno y transalquilación con trimetilbencenos.

La hidrodesalquilación del tolueno:



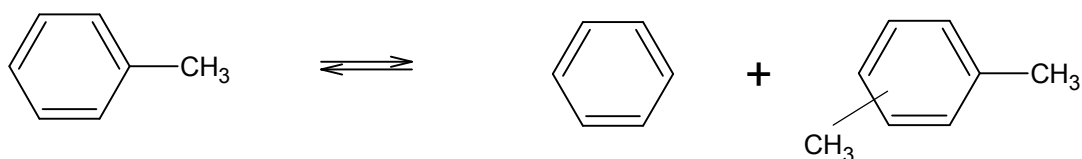
puede efectuarse por vía térmica (procesos THD, HDA, MHD) a temperaturas de 600 – 800 °C y presiones de 30 – 100 bar, o por vía catalítica (procesos Detol e Hydeal) a menores temperaturas y presiones, con catalizadores de Cr₂O₃, Mo₂O₃ o CoO₄. El coste del catalizador se compensa con la mayor selectividad de la transformación (95 %). El metano resultante se puede emplear para la obtención de H₂ por reformado con vapor.

En la isomerización, el m-xileno o la mezcla de m-xileno y p-xileno (85 % de Mx) resultante de la separación del Px por cristalización, se calienta hasta 200 – 500 °C. El equilibrio termodinámico se encuentra, a estas temperaturas, alrededor de las siguientes concentraciones molares:

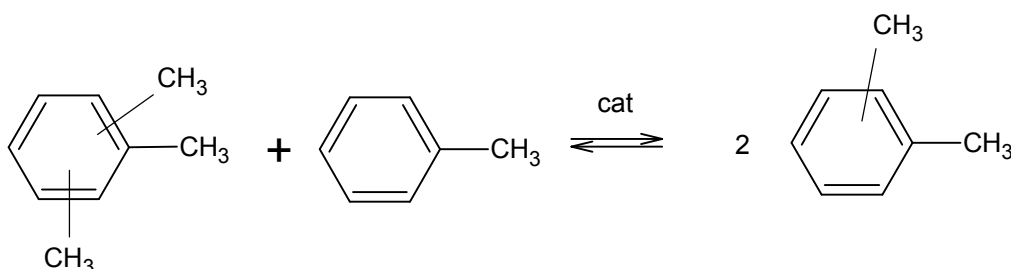
	%
Etilbenceno	8
O-xileno	22
m-xileno	48
p-xileno	22

La transformación del m-xileno en sus isómeros se efectúa con catalizadores de Al₂O₃ o SiO₂ (o con catalizadores bifuncionales de Pt/Al₂O₃·SiO₂) en presencia de H₂ para disminuir la formación de C, a temperaturas del orden de 400 – 500 °C, o a menores temperaturas en fase líquida, con HF·F₃B o con catalizadores tipo zeolitas, con menos tendencia al desproporcionamiento y transalquilación del xileno.

El desproporcionamiento del tolueno implica una transferencia de grupos metilo con formación de benceno y xilenos:



La transalquilación es la reacción inversa de transferencia de grupos alquilo (metilo, en este caso) con formación de productos menos alquilados:



Estas reacciones se producen en presencia de los mismos catalizadores empleados en la isomerización, en condiciones de proceso más intensas.

2. DERIVADOS DEL BENCENO

El consumo de benceno se distribuye del siguiente modo:

- 52 % EB, intermedio para la fabricación del estireno;
- 18 % cumeno, intermedio para la fabricación de fenol;
- 16 % ciclohexano, empleado para fabricar caprolactama y ácido adípico;
- 14 % otros derivados: anhídrido maleico, nitrobenceno, alquilbenceno sulfonatos, clorobenceno, etc.

El derivado mayoritario, EB, se transforma por deshidrogenación en estireno, monómero de partida para la fabricación de polímeros y copolímeros termoplásticos, elastoméricos y resinas de poliéster no saturado.

El cumeno, obtenido por alquilación con propileno, se transforma en fenol, materia prima para la obtención de resinas de fenol-formaldehído o en otros derivados que también se emplean como materias primas plásticas, concretamente la caprolactama y el bisfenol A.

El ciclohexano, obtenido por deshidrogenación del benceno, se emplea en la obtención de caprolactama y ácido adípico, materias primas de poliamidas.

Entre los derivados minoritarios, el anhídrido maleico (fabricado también a partir de compuestos C₄) es otro intermedio en la fabricación de plásticos; el nitrobenceno se emplea en su mayor parte en la fabricación de anilina (colorantes) y los LABS (alquilbenceno sulfonatos lineales) son surfactantes aniónicos empleados en la formulación de detergentes.

3. FABRICACIÓN DE FENOL VIA CUMENO

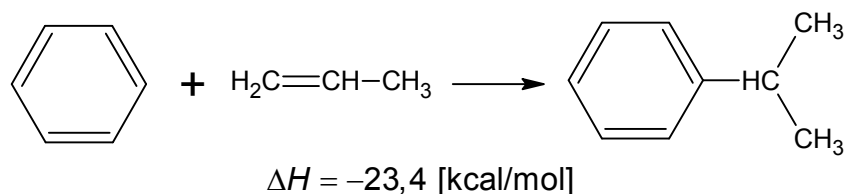
La mayor parte del fenol se fabrica por la vía del isopropilbenceno o cumeno (obtenido por alquilación del benceno con propileno) como producto intermedio, que se oxida a hidroperóxido y posteriormente se descompone dando fenol y acetona.

Tan sólo una pequeña proporción se obtiene de las aguas condensadas junto con la gasolina de pirólisis en el fraccionador primario del craqueo con vapor de hidrocarburos para la producción de olefinas y de los condensados acuosos obtenidos en la coquización del carbón, o bien de otros procesos de síntesis (sulfonación o cloración del benceno y oxidación del tolueno o del ciclohexano).

La oxidación directa del benceno a fenol es termodinámicamente posible pero la velocidad de reacción es muy baja a menos que la temperatura sea muy baja y, en tales condiciones, el fenol resulta fácilmente oxidado. Por otra parte, la presencia de fenol inhibe la oxidación del benceno, por lo que sólo se pueden alcanzar grados de conversión muy bajos.

Obtención del cumeno por alquilación del benceno

El cumeno se obtiene de modo similar al EB, por alquilación del benceno con propileno, en lugar de etileno, pudiéndose emplear los mismos catalizadores (Al_2O_3 , ácido fosfórico y otros) aunque la alquilación con propileno resulta más fácil y rápida que con etileno (por la formación de un carbocatión secundario).



También en este caso se producen polialquilbencenos (di-, tri- y tetraisopropilbencenos) con una configuración que depende del tipo de catalizador empleado. Estos polialquilbencenos se pueden transformar en cumeno, en presencia de benceno y de los catalizadores que son activos para la transalquilación.

Entre los numerosos procesos desarrollados a escala industrial, la mayor parte emplea ácido fosfórico soportado y realiza la alquilación en fase líquida, sin reciclo de los polialquilbencenos, ya que el ácido fosfórico no es activo para la transalquilación. En el esquema adjunto se representa el diagrama de flujo de un proceso de alquilación de este tipo.

Una mezcla de benceno, propileno y propano (como diluyente) se bombea a través de varios reactores en paralelo. El calor generado en la reacción vaporiza propano y propileno, que burbujan en el líquido. La corriente que sale del reactor entra en la columna **RECT** en la que se produce una vaporización flash. De los vapores ascendentes se recupera el cumeno y el benceno mediante enfriamiento y descompresión en la columna **DP**, en la que se introduce también el benceno de alimentación, para su secado previo. Por cabeza de esta columna sale una mezcla de

propano y agua. El agua se purga, parte del propano se retorna a la columna como reflujo y el resto también se purga. Las colas de la columna **RECT** se destilan para separar el cumeno del exceso de benceno y de los subproductos pesados, que se queman.

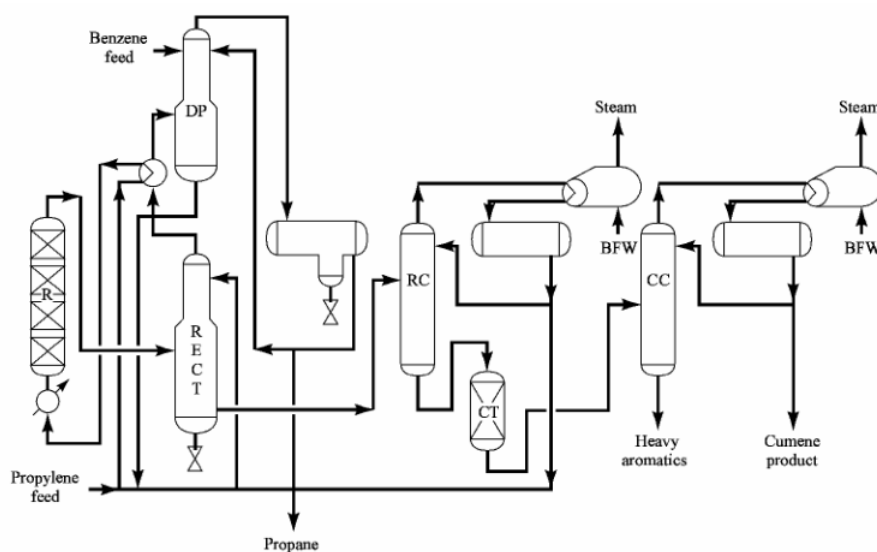


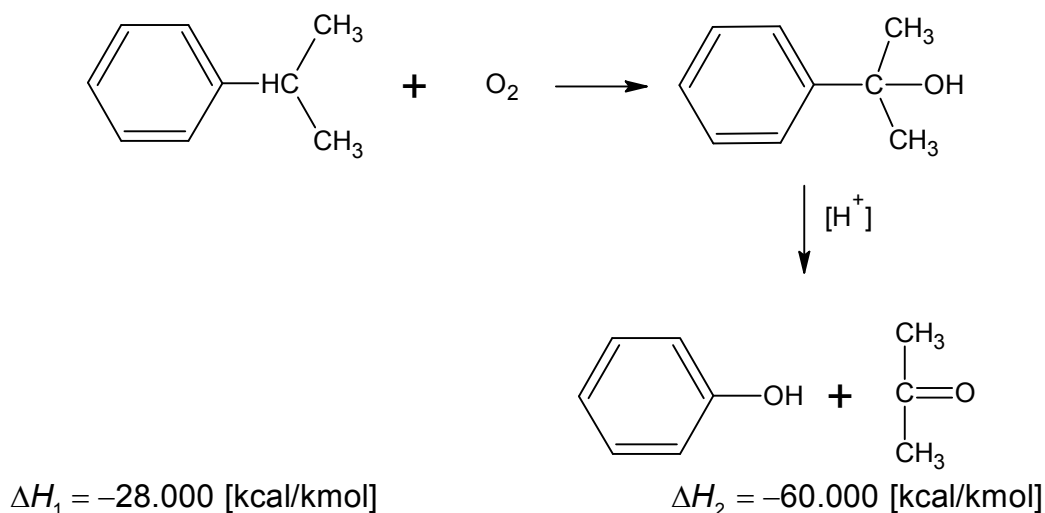
Figura 3. Proceso de condensación catalítica de UOP para la síntesis de cumeno. R: reactor; RECT: rectificador; DP: despropanizadora; RC: columna de reciclo; CC: columna de cumeno; BFW: agua de alimentación.

En el reactor se introduce también una pequeña cantidad de agua, para mantener la actividad del catalizador, que se acumula en el fondo de la columna **RECT** y debe purgarse.

El propileno usado como materia prima puede ser incluso una fracción C₃ sin separación previa del propano (40 – 60 % de propileno). La conversión del propileno es del 99,35 %, con una selectividad en cumeno superior al 92 %.

Transformación del cumeno en fenol y acetona

El fundamento de la producción conjunta de fenol y acetona según la tecnología Hock es la oxidación del cumeno, con aire, a hidroperóxido de cumilo y la subsiguiente disociación, en medio ácido, a fenol y acetona, según las siguientes reacciones:



La oxidación del cumeno es una reacción autocatalizada, siendo la velocidad de consumo del oxígeno:

$$r_o = k_o (\text{ROOH})^{1/2} (\text{RH})$$

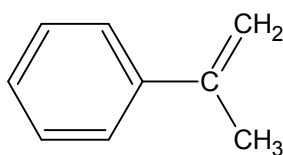
es decir, al aumentar la concentración de hidropéroxido (ROOH) aumenta la velocidad de oxidación, pero también disminuye la selectividad de la transformación del cumeno en fenol y acetona, por lo que dicha concentración normalmente no sobrepasa el 35 – 40 %. Los principales subproductos durante la oxidación son la acetofenona y el dimetilfenilcarbinol (el segundo se forma directamente del cumeno y el primero por descomposición del ROOH en acetofenona y metanol).

La presencia de fenol produce un efecto inhibitor en la oxidación, por lo que, entre los diversos tipos de catalizadores que pueden emplearse en la oxidación del cumeno se prefiere el empleo de sosa o sosa cáustica, ya que de este modo se mantiene un pH alto (8,5 – 10,5) evitándose la descomposición prematura del hidropéroxido y aumentando la selectividad.

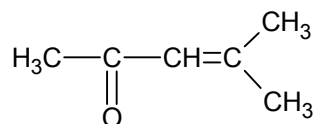
La oxidación puede efectuarse en fase homogénea o en emulsión acuosa dependiendo de la proporción de disolución acuosa a cumeno. La reacción se efectúa a 90 – 130 °C y a 5 – 10 bar. El reactor puede ser de tipo tanque o columna. El producto de la reacción se concentra por evaporación a vacío hasta un 65 – 80 % antes de pasar a la sección de transformación en fenol y acetona.

La transformación del hidropéroxido en medio ácido (normalmente con sulfúrico) también puede realizarse en fase homogénea o heterogénea según la proporción de ácido empleada. La temperatura de descomposición es de 50 – 60 °C. En la disociación, fuertemente exotérmica, se forman diversos subproductos, entre los que se encuentran:

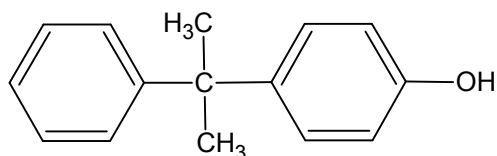
- α -metilestireno, obtenido por deshidratación del dimetilfenilcarbinol:



- óxido de mesitilo, resultante de la condensación aldólica de la acetona y deshidratación



- α -cumilfenol, producido por reacción del metilestireno con fenol



La selectividad de la transformación del cumeno a fenol y acetona es del 91 %. El metilestireno puede emplearse en copolimerizaciones con estireno o bien hidrogenarse a cumeno. La hidrogenación transforma también la acetofenona en etilbenceno, que a través de la formación de su hidroperóxido y de su disociación en medio ácido produce fenol y acetaldehído (en lugar de acetona). El cumilfenol se puede descomponer térmicamente en fenol y cumeno. La separación y purificación de los productos obtenidos se realiza por destilación.

En el esquema siguiente se representa un diagrama de flujo simplificado correspondiente a los procesos desarrollados por BP y Hércules, principales licenciantes de esta tecnología.

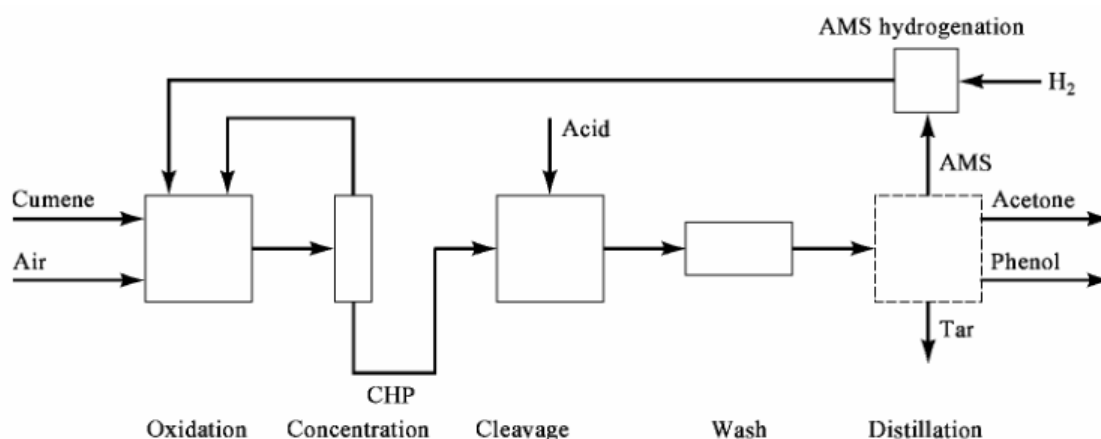


Figura 4. Esquema simplificado de la transformación del cumeno en fenol y acetona.

El cumeno de alimentación y el de reciclo se introducen en el reactor de oxidación, fluyendo hacia abajo a través de las diferentes secciones del reactor. El aire que se introduce por la parte inferior burbujea en la fase líquida. En cada una de las secciones se introduce una parte de la disolución acuosa de sosa. El calor de reacción se elimina mediante agua de refrigeración en serpentines colocados en las diferentes secciones.

El gas que sale por la cabeza del reactor se enfría retornando el condensado al reactor, y se descarga a la atmósfera. El líquido que sale del reactor (conteniendo 20 – 25 % de hidroperóxido) se concentra primero en un evaporador de película descendente y posteriormente en unos concentradores de doble tubo hasta el 80 – 90 % de hidroperóxido. El cumeno recuperado se recicla al reactor de oxidación.

El hidroperóxido concentrado se mezcla con acetona (como diluyente) y se introduce en una serie de reactores (“**cleavage**”) en los que se produce la descomposición del hidroperóxido en fenol y acetona, en medio ácido. El calor de reacción se elimina condensando la acetona vaporizada. La temperatura en el reactor se mantiene alrededor de 75 – 80 °C.

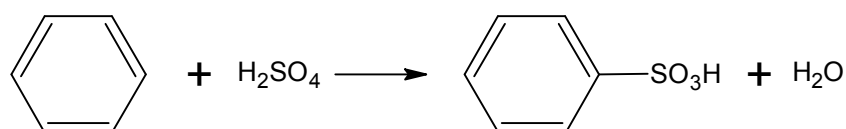
La corriente de salida del reactor se neutraliza con álcali y se separa en dos fases. La fase acuosa se separa del proceso y la orgánica pasa a la sección de destilación. En diferentes columnas, se eliminan los compuestos pesados (cumilfenol, dímero de α -metilestireno, etc.), y luego los ligeros (cumeno, α -metilestireno y agua). Los pesados se craquean en un reactor, recuperándose una corriente adicional que contiene fenol y que se recicla en la sección de destilación. El cumeno recuperado con los ligeros se somete a una hidrogenación para transformar el α -metilestireno en cumeno, obteniéndose una corriente de cumeno que se recicla al reactor de oxidación, y otra de pesados que retorna a destilación.

La selectividad de la oxidación del cumeno a hidroperóxido es del 93 %, y la de su transformación a fenol del 98 %, y a acetona del 90 %.

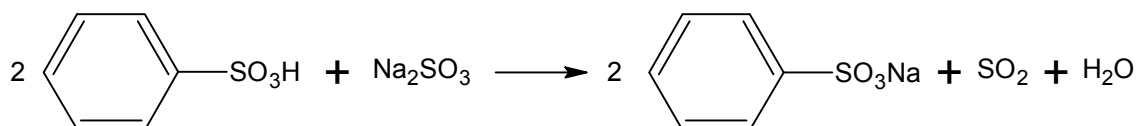
Otras vías de fabricación de fenol

El clásico proceso de **sulfonación**, que fue el primero utilizado a escala industrial para obtener fenol, transcurre en cuatro etapas:

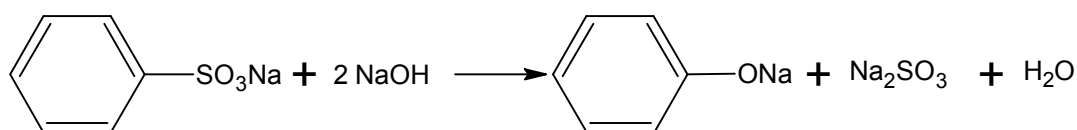
- sulfonación del benceno a 110 °C, con ácido sulfúrico fumante:



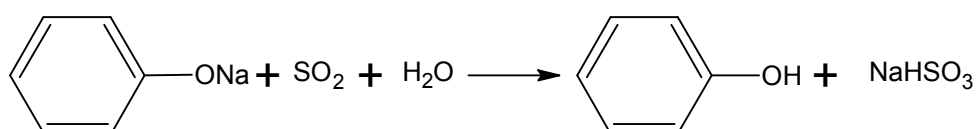
- neutralización con sulfito sódico:



- reacción de la sal sódica del ácido bencenosulfónico con hidróxido sódico fundido a 340 °C:



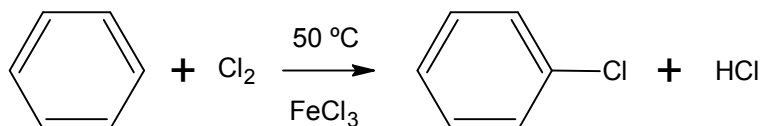
- liberación del fenol por acidulación con SO_2 :



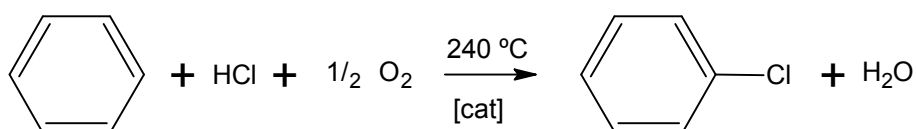
Aunque se han propuesto algunas modificaciones para simplificar el proceso y reducir la producción de sulfito sódico, hoy en día prácticamente no se emplea esta vía de fabricación.

En la vía de la **cloración**, el producto intermedio es el monoclorobenceno, que puede obtenerse por cloración (proceso clásico) o por oxiclорación (proceso Raschig) con mezclas de HCl y aire:

- cloración:

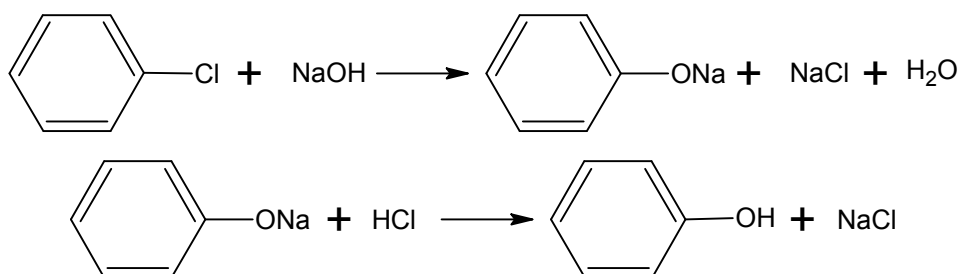


- oxiclорación:

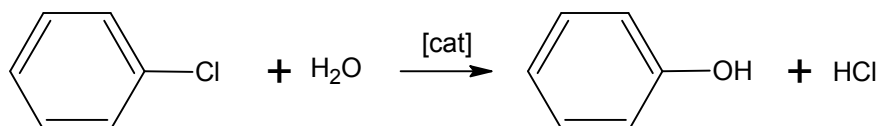


Esta segunda alternativa no consume cloro pero requiere una inversión mayor, dado que se necesitan materiales más resistentes a la corrosión.

El clorobenceno es un disolvente de interés industrial y producto intermedio para diversas síntesis (colorantes, insecticidas, etc.). Para su transformación en fenol, en la vía clásica se hace reaccionar el clorobenceno con NaOH y el fenolato sódico obtenido con HCl:

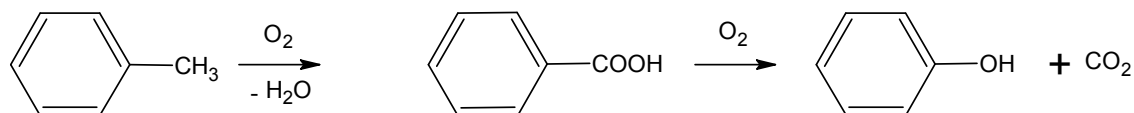


En el proceso Raschig, la transformación se efectúa directamente con agua a 400 – 450 °C sobre un catalizador de fosfato soportado con sílice:

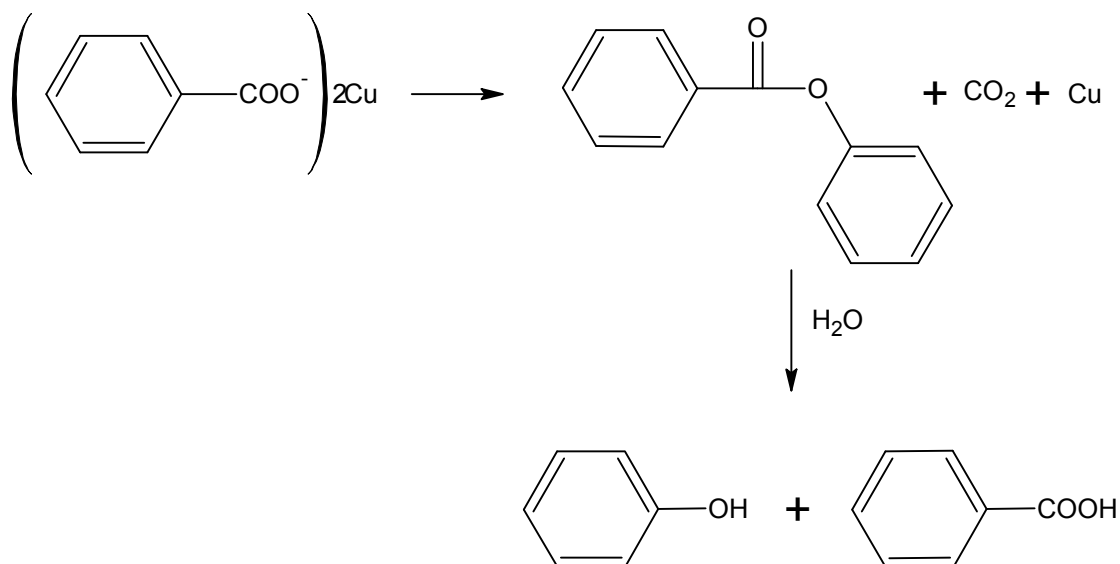


El clorhídrico obtenido se recicla al paso anterior de oxiclорación.

Otra alternativa es la **oxidación del tolueno**. En una primera etapa se efectúa la oxidación del tolueno a ácido benzoico, en presencia de sales de cobalto o manganeso (acetatos, normalmente), que posteriormente se descarboxila por oxidación a fenol, en presencia de sales de cobre:



La oxidación del ácido benzoico se realiza en dos pasos, obteniéndose como producto intermedio el benzoato cúprico:



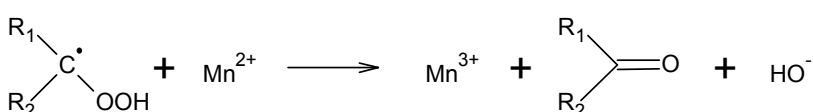
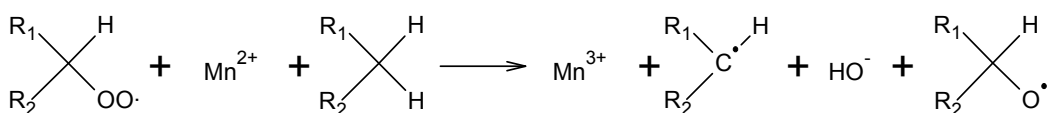
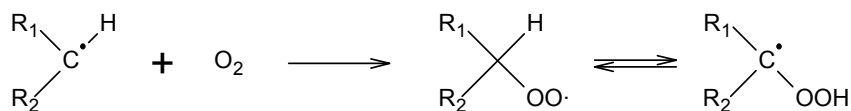
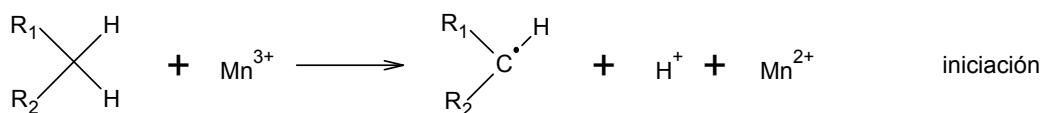
Este proceso puede resultar una alternativa si no se quiere la producción simultánea de fenol y acetona. Tiene la ventaja de utilizar una materia prima más económica que el benceno.

También se puede llegar a obtener fenol por **oxidación del ciclohexano** y posterior deshidrogenación del producto intermedio resultante. El ciclohexano se obtiene por hidrogenación catalizada del benceno, modernamente con catalizadores de níquel o de platino metálico. La reacción es exotérmica y es importante controlar adecuadamente la temperatura y el tiempo de residencia en el reactor para evitar la transformación del ciclohexano a metilciclopentano (isomerización).

La importancia industrial del ciclohexano se debe principalmente a su transformación, a través de la ciclohexanona (obtenida por oxidación) en las materias primas del nylon 6 y del nylon 66: ácido adípico, hexametildiamina y caprolactama.

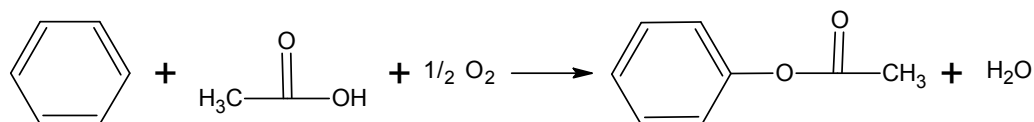
En la oxidación del ciclohexano se obtiene una mezcla de ciclohexanol/ciclohexanona, que por deshidrogenación (a 400 °C y con un catalizador de platino) se transforma en fenol. Esta alternativa de fabricación resulta antieconómica y, de hecho, se sigue el camino inverso, es decir, la fabricación de ciclohexanona a partir de fenol.

La oxidación del ciclohexano se produce a través de un mecanismo de radicales libres, a 125 – 165 °C y 8 – 10 bar (en fase líquida) en presencia de sales de Mn o Co y con aire:



Para conseguir una alta selectividad en la obtención de anol/anona, el grado de conversión se limita al 10 %. La proporción anol/anona es de 1/1. En presencia de ácido bórico se aumenta la selectividad pero aumenta la proporción de alcohol en la mezcla hasta un 9/1.

En la **acetoxilación del benceno**, éste se acetoxila a acetato de fenilo en presencia de ácido acético y aire con un catalizador de Pd metálico:



Por hidrólisis del acetato se obtiene fenol y ácido acético.

Finalmente, el fenol se puede obtener también vía el **hidroperóxido de etilbenceno**. En esta vía, similar a la del cumeno, se efectúa primeramente la oxidación del EB y el hidroperóxido se disocia posteriormente obteniéndose fenol y acetaldehído. La oxidación del etilbenceno es más lenta que la del cumeno porque se produce en un carbono secundario en lugar de en uno terciario, y los costes resultantes son ligeramente superiores a los de la vía del cumeno. Por otra parte, hay que tener en cuenta la disminución del consumo de acetaldehído en relación con el de la acetona producido en los últimos años.

En definitiva, la vía del cumeno es casi siempre la más rentable. En las otras alternativas de fabricación, o bien el elevado coste de las materias primas no queda compensado por los subproductos obtenidos, o se requieren mayores costes de inversión y/o de servicios auxiliares, debido a los bajos grados de conversión requeridos para aumentar la selectividad de las reacciones. Por tanto la tecnología Hock mantendrá una posición preferente mientras la coproducción de acetona encuentre salida en el mercado.