

Procesos Químicos Industriales
Ingeniero Químico
Universidad de Granada

Tema 5. Productos de oxidación del etileno

Dr. Rafael Bailón Moreno



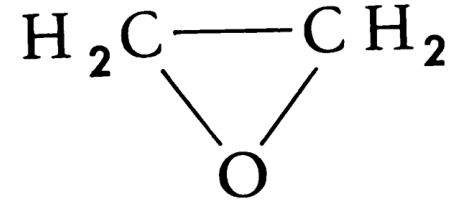
Sumario

- Óxido de etileno
- Derivados del óxido de etileno: Glicoles, polietilénglicoles, etanolaminas, etc.
- Derivados polietoxilados.
- Acetaldehido por oxidación del etileno y a partir del etanol
- Derivados del acetaldehído: Ácido acético, anhídrido acético, acetato de etilo



El óxido de etileno

- El óxido de etileno se denomina también oxirano
- Es un éter cíclico
- Es un gas/líquido incoloro de olor dulce y etéreo.
- Hierve a 10 °C (P=1 atm)
- Los enlaces del ciclo están “muy forzados” y por tanto el ciclo se abre con facilidad siendo entonces muy reactivo
- Es una sustancia tóxica, aunque sus derivados no suelen ser tóxicos.
- Es explosivo incluso en ausencia de oxígeno. El aumento de la presión con un gas inerte como el nitrógeno estabilizan el producto frente a la autoignición.
- Se polimeriza fácilmente en presencia de pequeñas cantidades de impurezas
- En su producción y almacenamiento hay que tener muchas precauciones.
- Su alta reactividad es la que provoca que sus productos de reacción sean muy estables



Propiedades químicas del óxido de etileno (I)

Adición a compuestos con un hidrógeno lábil

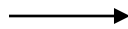


Se adiciona a la molécula un grupo etanol.

XH puede ser

- Agua H-OH
- Amoniaco H₂N-H
- Alquilamina HRN-H
- Dialquilamina R₂N-H
- Ácido carboxílico RCOO-H
- Alcoholes RO-H, etcétera

¿Qué moléculas resultan de reaccionar con estas?



Propiedades químicas del óxido de etileno (II)

Reacción con agua

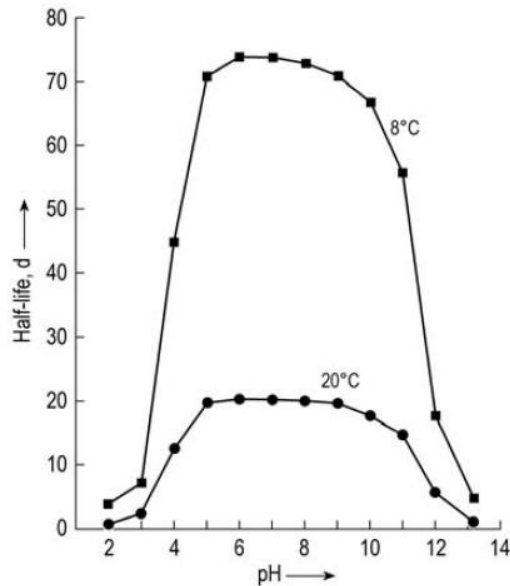
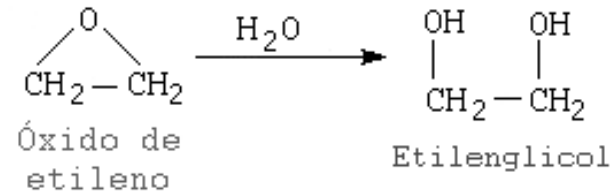


Figure 3. Half-life of 3 wt % ethylene oxide in water as a function of pH at 8 and 20 °C]

El óxido de etileno reacciona lentamente con el agua para dar etilenglicol, aunque la reacción se cataliza en medio ácido y en medio alcalino.

Como subproducto aparecen también dietilenglicol, trietilenglicol y poliglicoles superiores.



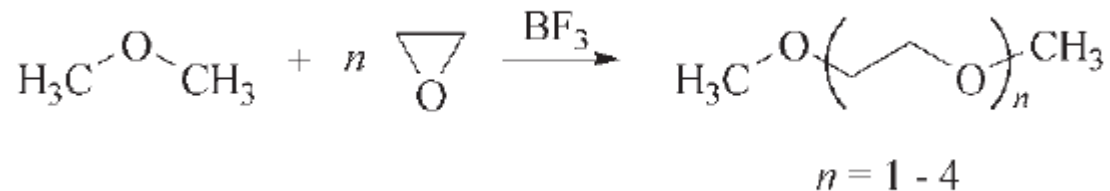
También se forman hidratos



Propiedades químicas del óxido de etileno (III)

Reacción con dimetil éter

Se forman polietilenglicol dimetil éter, extensamente empleados como disolventes



Reacción con ADN, ARN y proteínas

Con el ADN genera fundamentalmente la 7-(2-hidroxiethyl) guanina. También se produce (2-hidroxiethyl) guanina y 3-(2-hidroxiethyl) adenina.

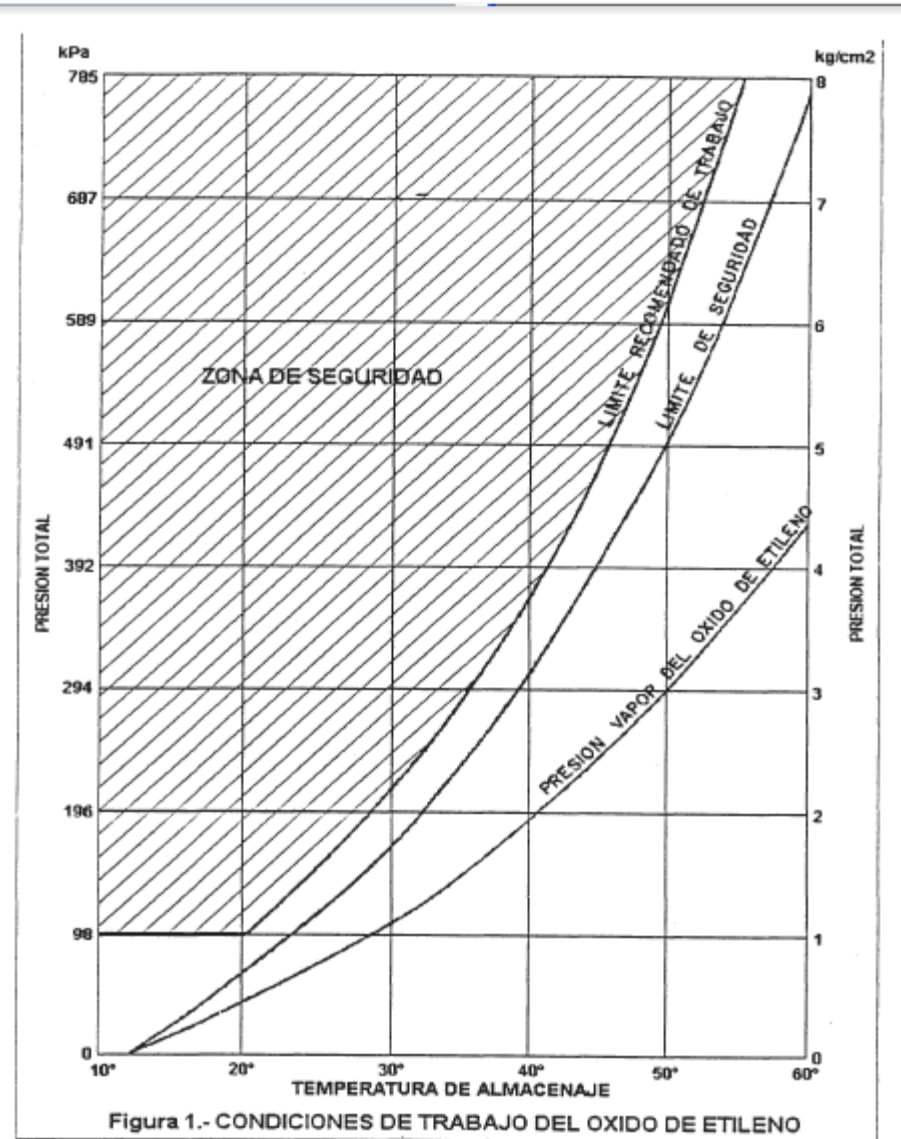
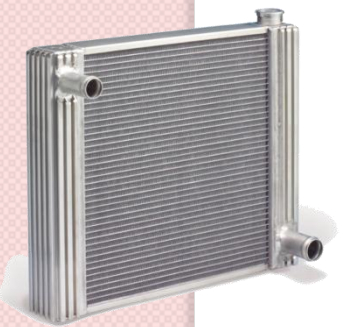
El óxido de etileno es mutagénico y carcinogénico.

Los derivados del óxido de etileno y en especial los polietilenglicoles son completamente inocuos.

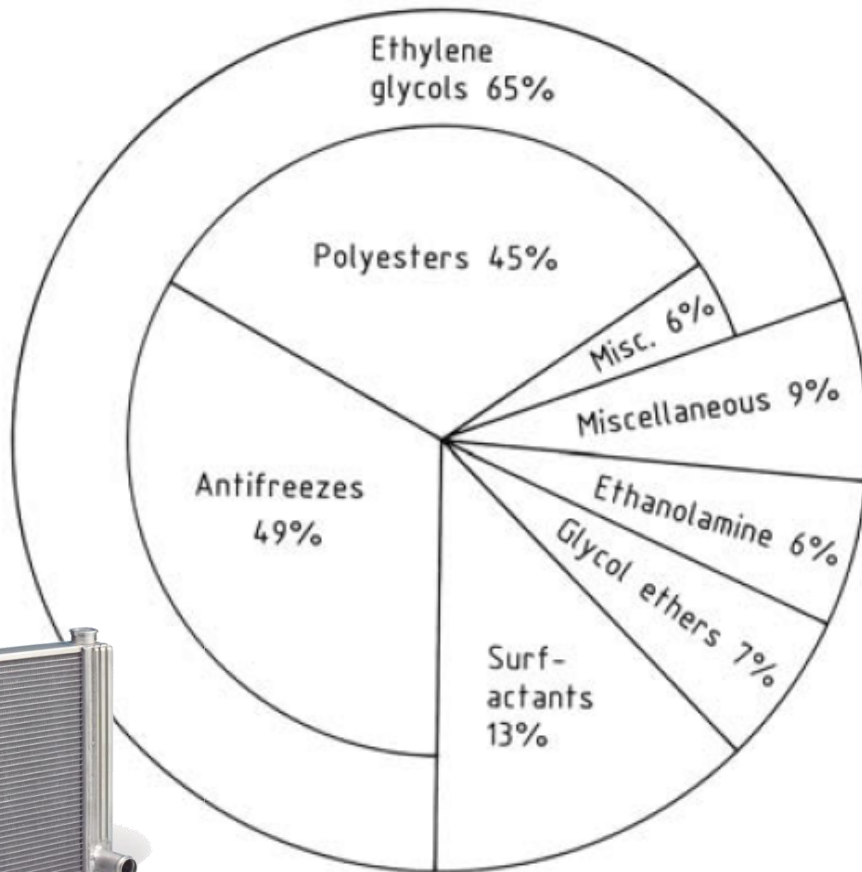


Almacenamiento del óxido de etileno

- Hay una norma específica para su almacenamiento: MIE-APQ2
- http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Normativa/TextosLegales/RD/2001/379_01/PDFs/ITC-MIE-APQ2.pdf
- En el BOE: <http://www.boe.es/boe/dias/2001/05/10/pdfs/A16838-16929.pdf>
- Se almacena bajo presión con nitrógeno y libre de contaminantes que catalicen reacciones de carácter explosivo



Aplicaciones del óxido de etileno



• Es una de las sustancias de base más importantes de la industria por sus múltiples aplicaciones:

• Etilénglicol que a su vez se emplea para:

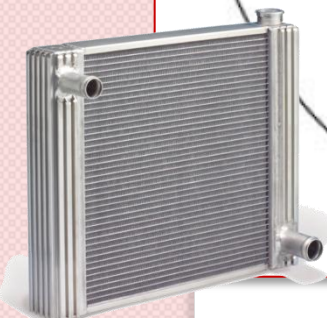
- Anticongelantes
- Poliésteres (PET)
- Otros

• Tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos. Destacar el lauriléter sulfato sódico y los alcoholes grasos etoxilados

• Éteres de glicol que se usan como disolventes

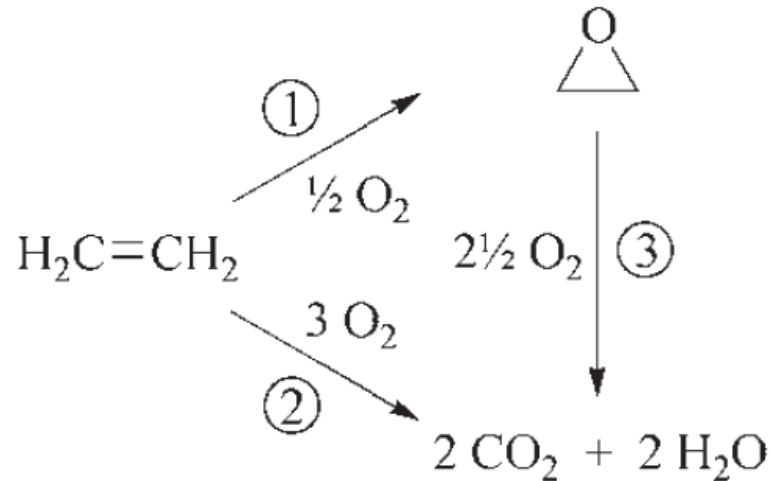
• Etanolaminas

• Otros



Producción: Oxidación del etileno

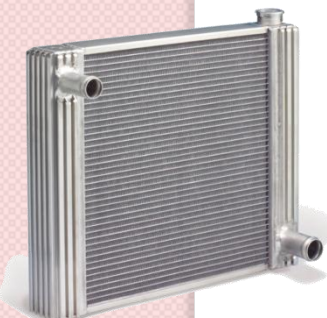
El óxido de etileno se produce por oxidación controlada de etileno (combustión parcial). Siempre se produce algo de dióxido de carbono y agua (combustión completa)



Existen dos procesos industriales importantes:

- Proceso Shell. Emplea oxígeno puro
- Proceso Scientific Desing: Emplea aire

Una vez formado el óxido de etileno, las fases de separación y purificación son idénticas.



Óxido de etileno por oxidación de etileno con oxígeno y con aire

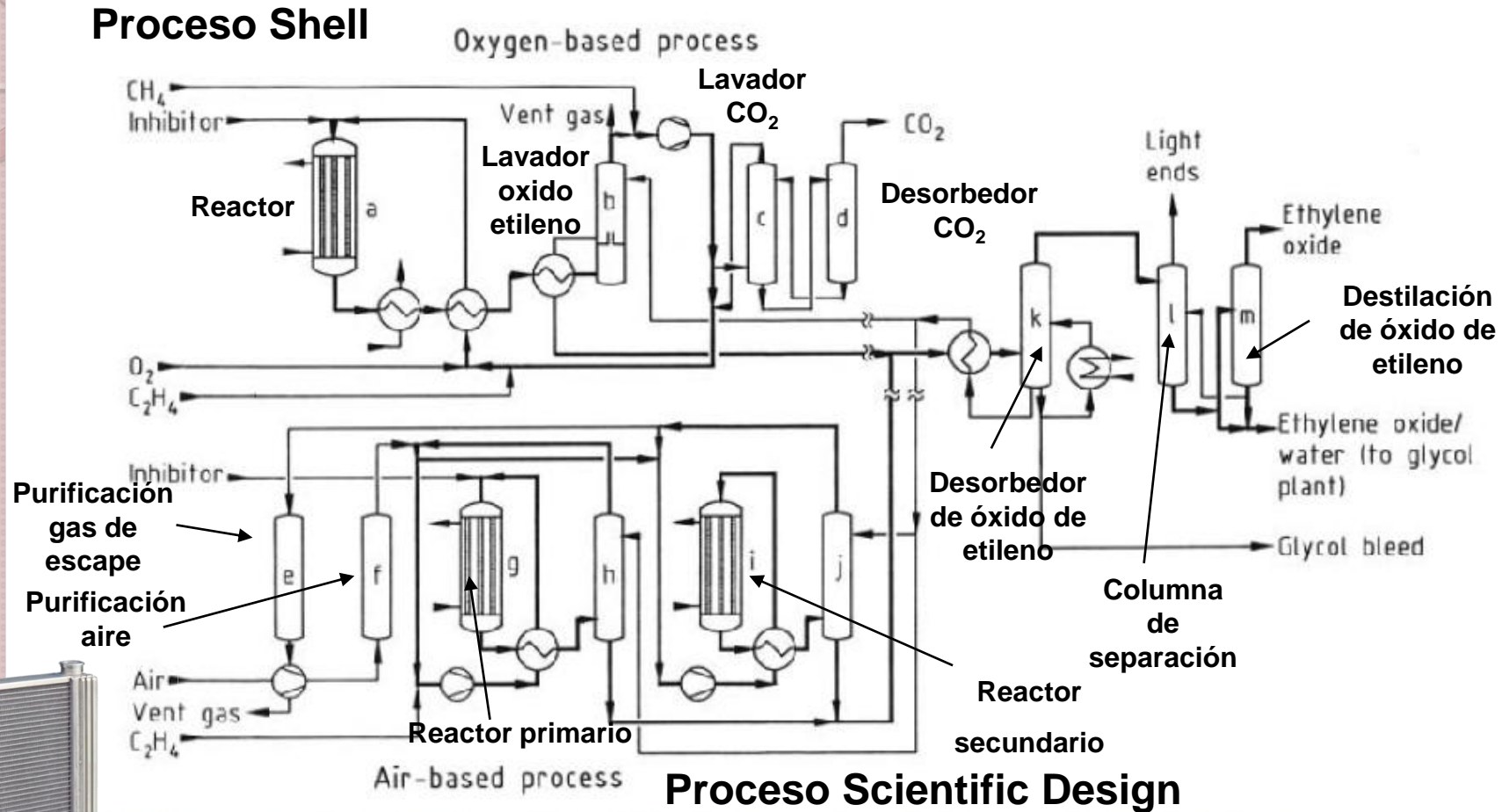


Figure 5. Flow scheme for ethylene oxide production by the oxygen-based or air-based oxidation of ethylene

a) Reactor; b) Ethylene oxide scrubber; c) CO₂ scrubber; d) CO₂ desorber; e) Off-gas purification; f) Air purification; g) Primary reactor; h) Primary ethylene oxide scrubber; i) Secondary reactor; j) Secondary ethylene oxide scrubber; k) Ethylene oxide desorber; l) Stripping column; m) Ethylene oxide distillation



Diferencias entre los procesos

Los procesos basados en aire son similares a los procesos basados en oxígeno puro, aunque hay algunas diferencias

- El aire introduce una gran cantidad de nitrógeno, por lo que es necesario introducir una purga. El proceso basado en oxígeno en cambio necesita introducir metano y argón para diluir el oxígeno
- La cantidad de aire purgado es suficiente para eliminar también el exceso de CO_2 formado. No obstante como la purga contiene demasiado etileno es necesario introducir un reactor secundario antes de proceder a su eliminación en la atmósfera.
- Las condiciones de reacción óptimas son más difíciles de conseguir en los procesos basados en aire, pero como ventaja la conversión sobre todo en los reactores secundarios es mayor, por lo que en la purga llega un nivel aceptablemente bajo de etileno.
- El proceso basado en oxígeno es mucho más selectivo que el basado en aire.
- El oxígeno puro es mucho más caro que el aire (que es prácticamente gratis), por lo que los procesos basados en oxígeno sufren este sobrecoste.
- Los dos procesos tienen como principales subproductos el etilénglicol, el dietilénglicol, el trietilénglicol y el formaldehído.



Parámetros de operación

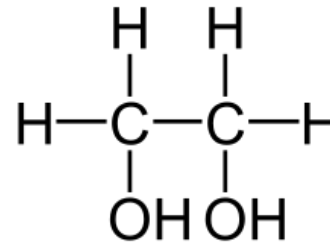
Table 5. Operating parameters used in the air-based and oxygen-based production of ethylene oxide

Parameter	Air-based process	Oxygen-based process
C ₂ H ₄ concentration, vol %	2 – 10	15 – 40
O ₂ concentration, vol %	4 – 8	5 – 9
CO ₂ concentration, vol %	5 – 10	5 – 15
C ₂ H ₆ concentration, vol %	0 – 1	0 – 2
Ar concentration, vol %		5 – 15
CH ₄ concentration, vol %		1 – 60
Temperature, °C	220 – 277	220 – 275
Pressure, MPa	1 – 3	1 – 2.2
GHSV*, h ⁻¹	2000 – 4500	2000 – 4000
Pressure drop, kPa,	40 – 200	
C ₂ H ₄ conversion, %	20 – 65	7 – 15
Selectivity, %	80	80 – 90

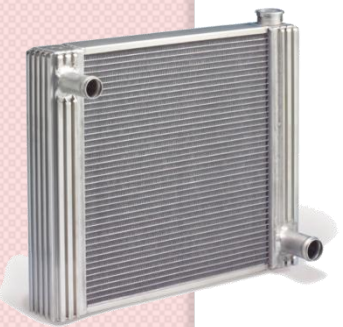
* GHSV = gas hourly space velocity.



Etilénglicol



- Es el diol más sencillo de todos
- Denominado también como glicol “a secas” se debe su nombre a su fuerte sabor dulce (Glicos en griego significa dulce).
- No se puede usar como edulcorante porque es tóxico.
- Se emplea como:
 - Anticongelante
 - Monómero para PET (polietiléntereftalato), y polietilénglicol (PG)
 - Los polietilénglicoles no son tóxicos y se emplean como reguladores de la viscosidad y como lubricantes



Producción de etilénglicol

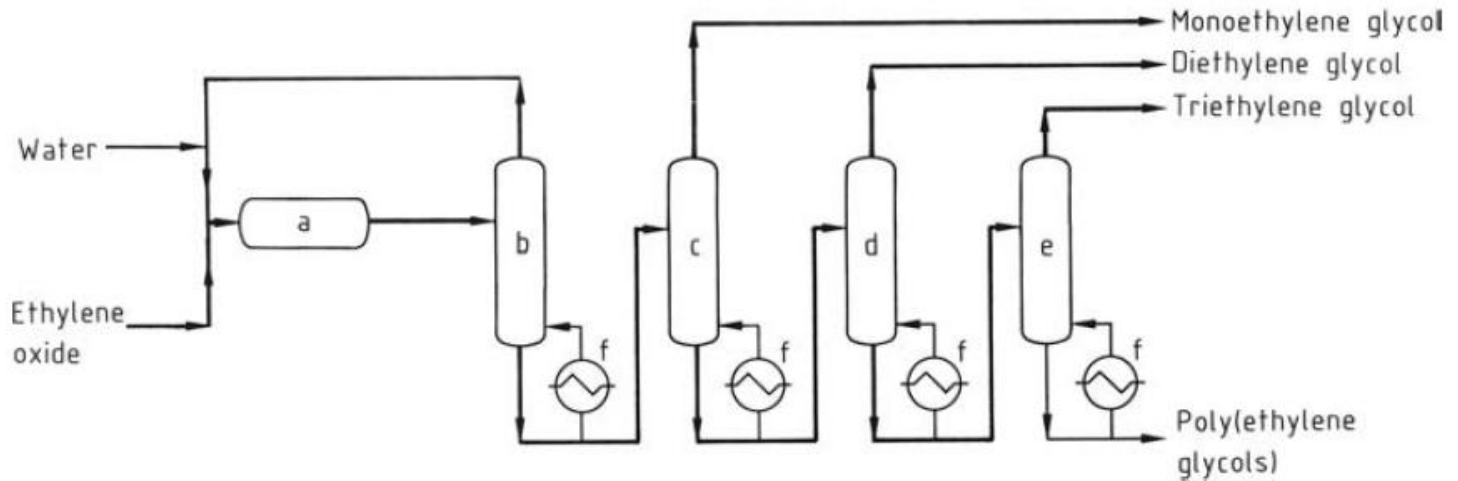
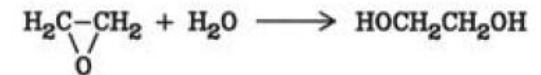


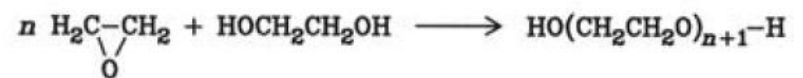
Figure 6. Flow diagram for a glycol plant

a) Reactor; b) Drying column; c) Monoethylene glycol column; d) Diethylene glycol column; e) Triethylene glycol column; f) Heat exchanger

La hidratación del óxido de etileno es el único proceso que actualmente se emplea. Tiene como coproductos polietilénglicoles



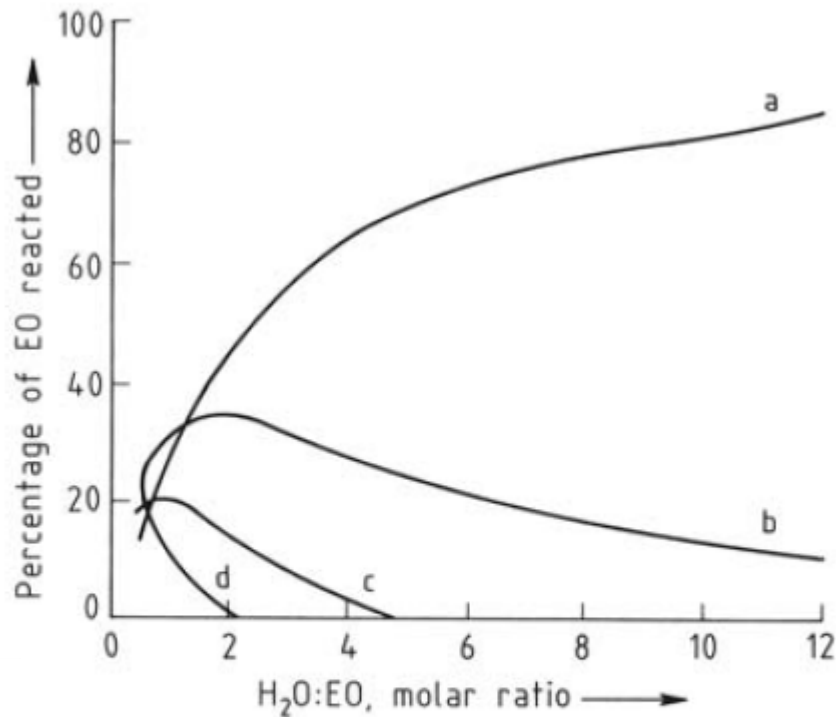
$$\Delta H = -79.4 \text{ kJ/mol}$$



$$n = 1, 2, 3$$



Selectividad y rendimiento de los glicoles



El etilenglicol se forma preferentemente cuando hay un elevado exceso de agua, mientras que los polietilenglicoles se forman a bajas concentraciones de agua y en presencia de los glicoles inferiores

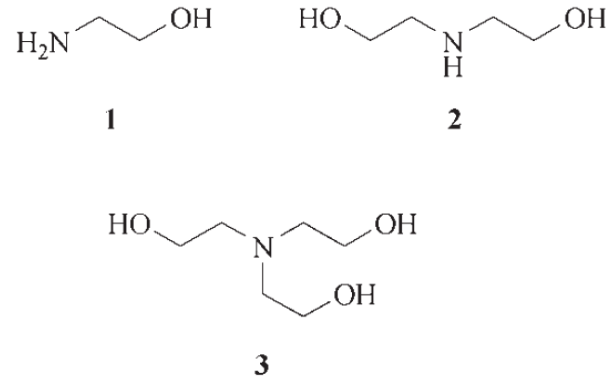
Figure 7. Composition of the product obtained on hydrolysis of ethylene oxide (EO) as a function of the water to ethylene oxide ratio

a) Monoethylene glycol; b) Diethylene glycol; c) Triethylene glycol; d) Higher poly(ethylene glycols)



Etanolaminas

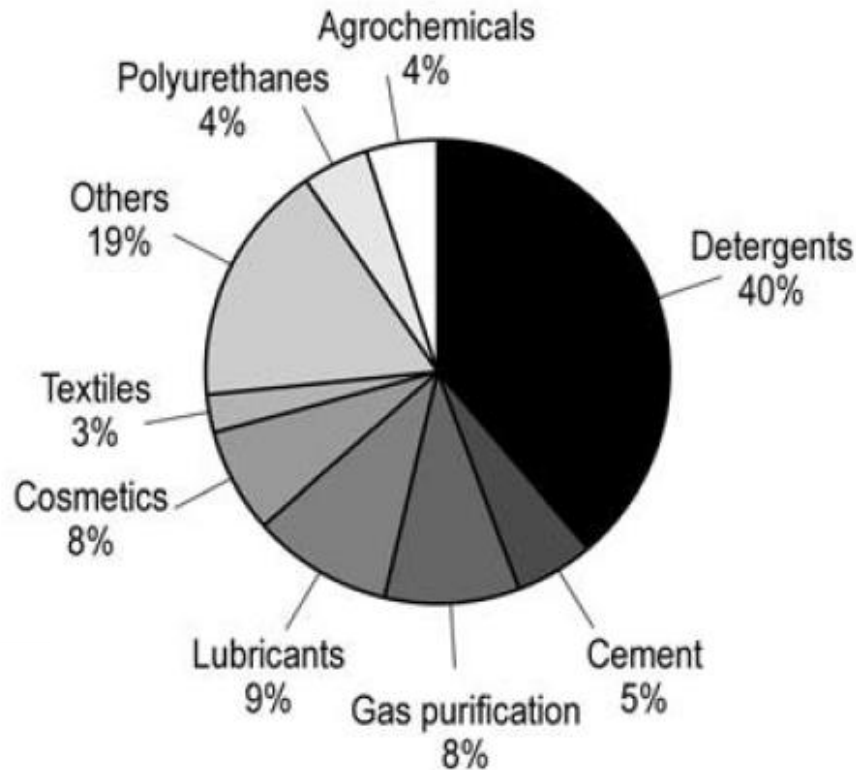
1. Monoetanolamina
2. Dietanolamina
3. Trietanolamina



- La monoetanolamina y la trietanolamina son líquidos viscosos, poco coloreados, transparentes e higroscópicos. La dietanolamina es un sólido cristalino.
- Son infinitamente solubles en agua y en alcohol y estas soluciones absorben CO_2 .
- El nitrógeno de las etanolaminas se ioniza fácilmente captando protones (Se comporta de forma similar al catión amonio).
- Se forman fácilmente sales de etanolaminas. Por ejemplo: estearato de trietanolamina o carbonato de etanolamina, etcétera.



Distribución de consumos



- Se utilizan en la industria de la cosmética, los productos de higiene y los detergentes como álcalis suaves.
- Los jabones y tensioactivos aniónicos de etanolaminas son mucho más suaves y no irritantes para la piel.
- También como neutralizantes para purificación de gases o como inhibidores de la corrosión

Figure 3. Percentage consumption of ethanolamines according to use (1996)



Síntesis de las etanolaminas

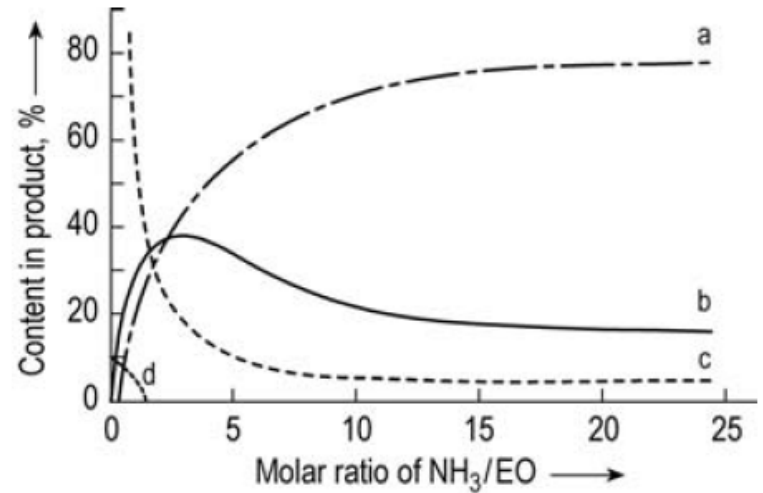
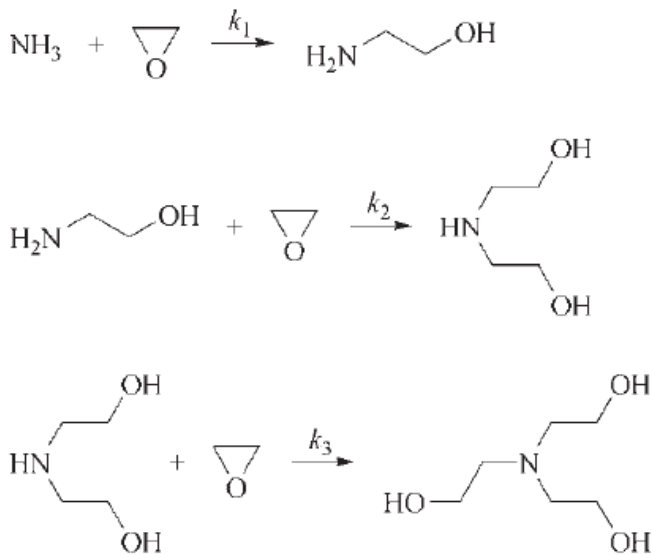


Figure 1. Product distribution of monoethanolamine (a), diethanolamine (b), triethanolamine (c), and glycol ethers of triethanolamine as a function of the molar ratio of ammonia to ethylene oxide (EO) in aqueous solution at 100 – 200 °C



Producción de etanolaminas

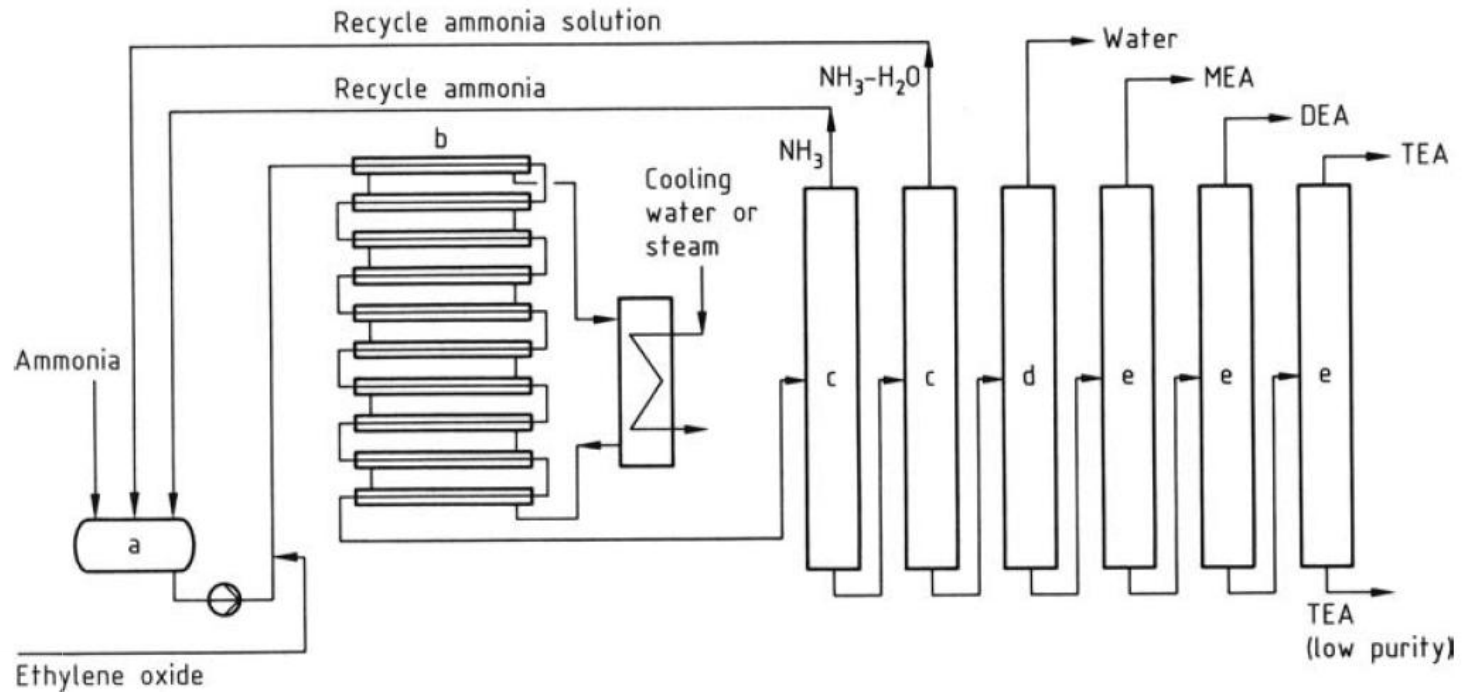


Figure 2. Flow sheet for the production of ethanolamines
a) Aqueous ammonia tank; b) Tubular reactor; c) Ammonia and ammonia solution columns; d) Dehydration column; e) Vacuum fractionation columns



Alcanolaminas

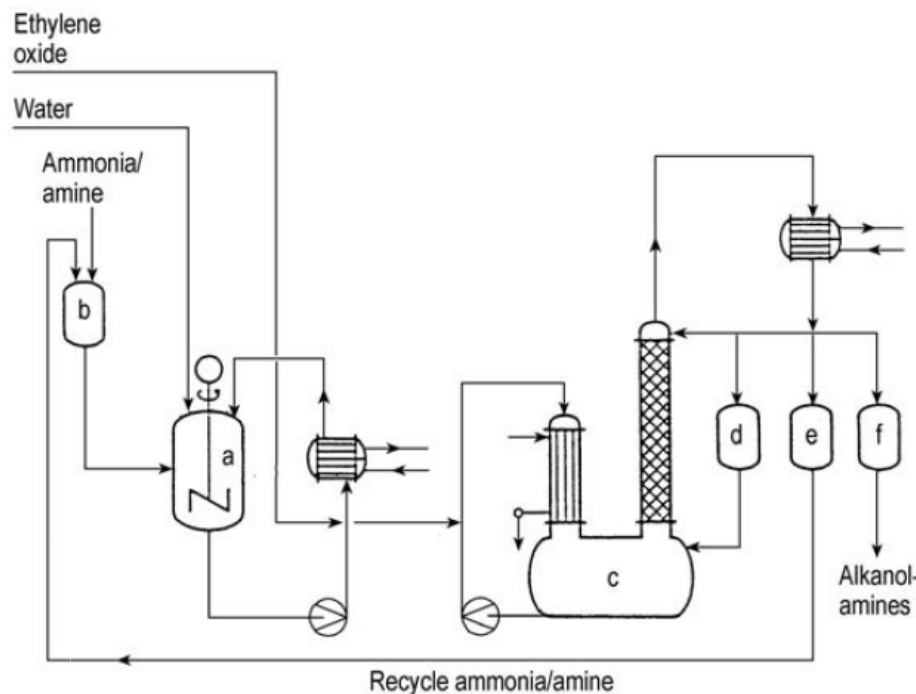
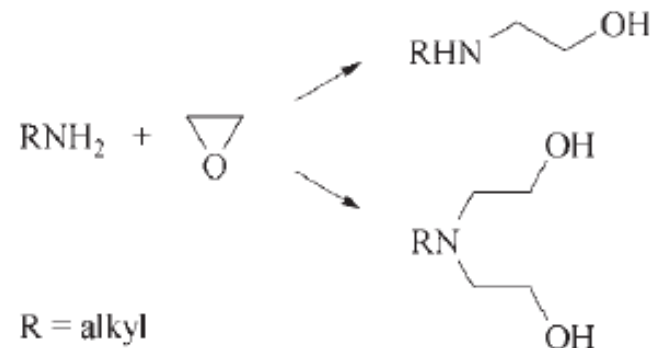
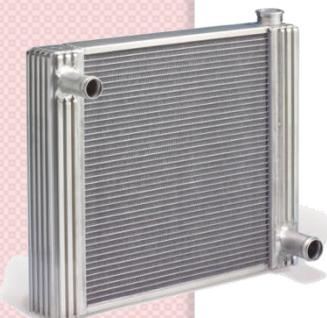


Figure 4. Flow sheet for the batch production of alkanolamines
a) Reaction kettle; b) Ammonia tank; c) Vessel; d, e, f) Storage tanks

Presentan propiedades algo diferentes a las etanolaminas.

Dependiendo del radical o radicales alquilo se pueden conseguir por ejemplo diferentes propiedades de solubilización.

Se suelen usar por tanto como disolventes industriales y en columnas de absorción para depurar corrientes o separar componentes de interés



Derivados polietoxilados

- El óxido de etileno se polimeriza fácilmente en unión a otras moléculas para dar moléculas polietoxiladas:
 - Alcoholes grasos polietoxilados
 - Aminas grasas polietoxiladas
 - Alquilfenoles polietoxilados (regulados reglamentariamente su uso, fuera de mercado ya)
 - Celulosa polietoxilada
 - Polipropilénglicol polietoxilado
 - Etcétera
- Estas moléculas tienen propiedades tensioactivas y se usan como:
 - Detergentes biodegradables
 - Emulsionantes
 - Dispersantes



Formación de micelas

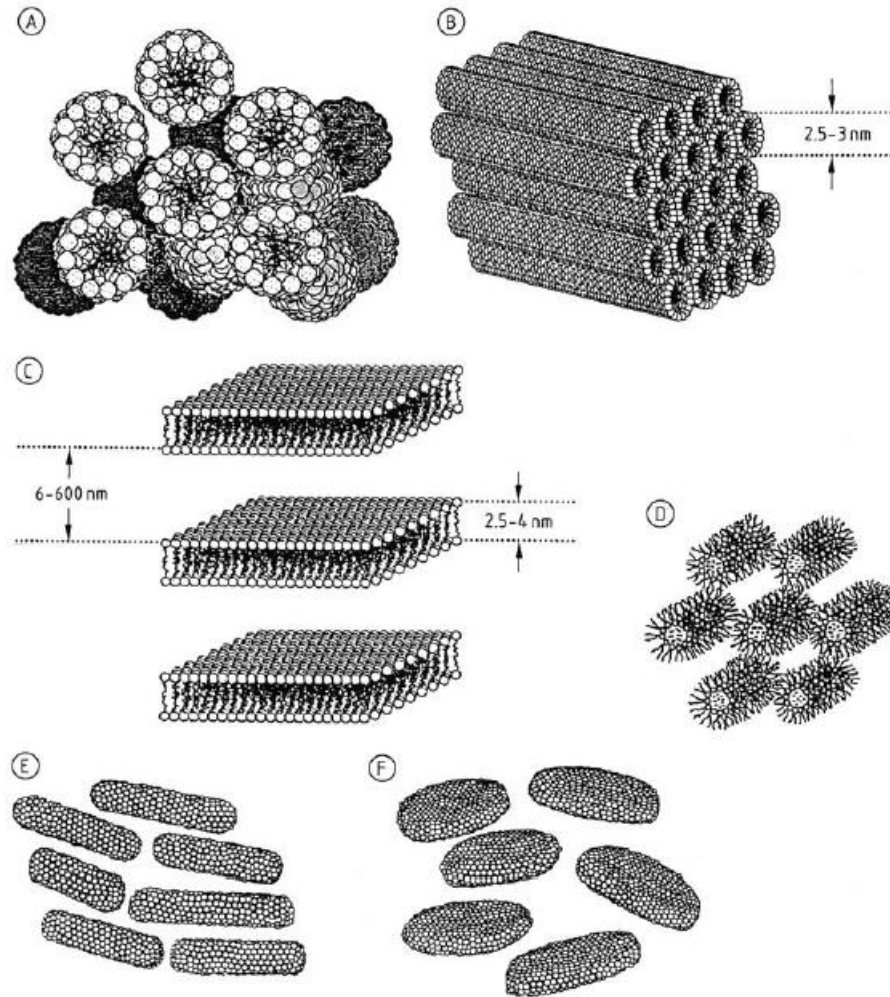


Figure 5. Structure of lyotropic mesophases formed from micellar aggregates [24] (reproduced from [6], with permission)
A) Cubic phase; B) Hexagonal phase; C) Lamellar phase; D) Inverse hexagonal phase; E) Nematic rod phase; F) Nematic disc phase



Propiedades de los tensioactivos

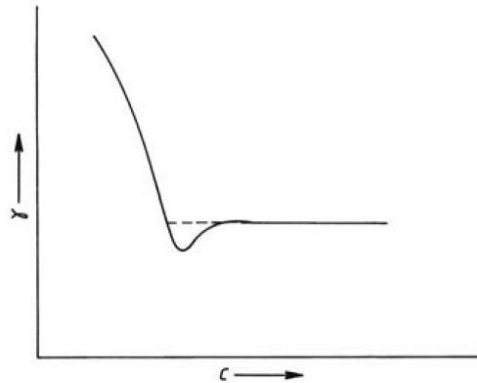


Figure 11. Surface tension γ of a contaminated surfactant as a function of concentration c

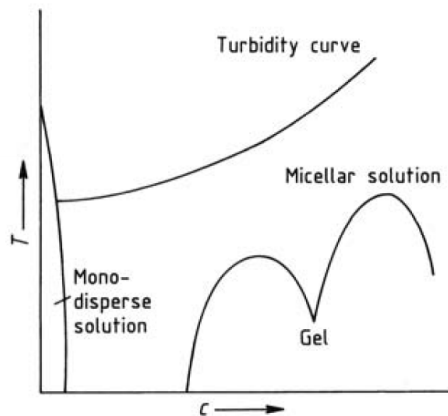


Figure 8. Phase diagram of a nonionic surfactant of the ethoxylate type in aqueous solution, as a function of concentration c and temperature T

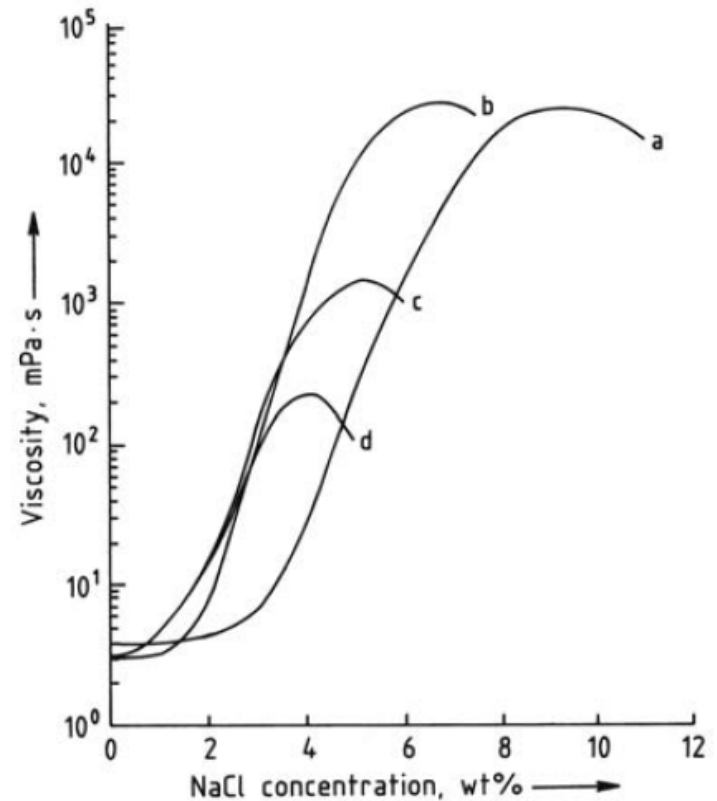


Figure 17. Thickening of 10 % aqueous solutions of fatty alcohol ether sulfates containing 3 mol EO/mol, as a function of the structure of the fatty alcohol residue
 a) C_{12}/C_{14} 100 % linear; b) C_{12}/C_{15} 90 % linear; c) C_{12}/C_{15} 50 % linear; d) C_{12}/C_{15} 10 % linear



HLB de tensioactivos

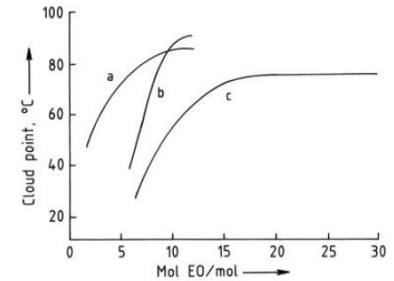


Figure 19. Cloud point of ethoxylates of a C_{12}/C_{14} fatty alcohol (linear) as a function of the degree of ethoxylation (mol EO/mol)
 a) 10% solution in 25% butyl diglycol; b) 2% solution in demineralized water; c) 2% solution in 10% NaCl

Table 13. HLB values of nonionic compounds

HLB range	Behavior in water	Example of use	Example	HLB value
0 – 3	Insoluble	defoaming agent, dispersant for solids in oil,	Glycerol trioleate Glycerol dioleate Glycerol monooleate	0.8 1.5 2.7
3 – 6	Insoluble, dispersible	co-emulsifier, refatting agent water-in-oil emulsions, co-emulsifier	Glycerol monostearate	3.8
6 – 9	Dispersible, giving milky solution	wetting agent, water-in-oil emulsions	Propylene glycol monolaurate	4.5
			Diethylene glycol monolaurate	6.0
			Sorbitan monopalmitate	6.7
8 – 10	Soluble, giving milky turbid to translucent solutions	wetting agent	Sorbitan monomyristate	7.6
			Sorbitan monolaurate	8.6
			Isotridecanol ethoxylate with 3 EO*	8.3
			Isotridecanol ethoxylate with 4 EO	10.0
10 – 13	Soluble giving translucent to clear solutions	oil-in-water emulsions, detergents and cleansing agents	Isotridecanol ethoxylate with 5 EO	11.2
			Isononylphenol ethoxylate with 5 EO	10.7
			Isononylphenol ethoxylate with 6 EO	11.5
			Isononylphenol ethoxylate with 7 EO	12.3
13 – 15	Soluble, giving clear solution	oil-in-water emulsions, detergents and cleansing agents	Octadecanol ethoxylate with 10 EO	13
			Octadecanol ethoxylate with 12 EO	14
> 15	Soluble, giving clear solutions	solubilizer, cleansing agent	Octadecanol ethoxylate with 16 EO	15
			Dodecanol/tetradecanol ethoxylate with 13 EO	15
			Dodecanol/tetradecanol ethoxylate with 17 EO	16
			Dodecanol/tetradecanol ethoxylate with 25 EO	17
			Dodecanol/tetradecanol ethoxylate with 38 EO	18

* Moles ethylene oxide per mole.



Alcoholes grasos etoxilados. Síntesis

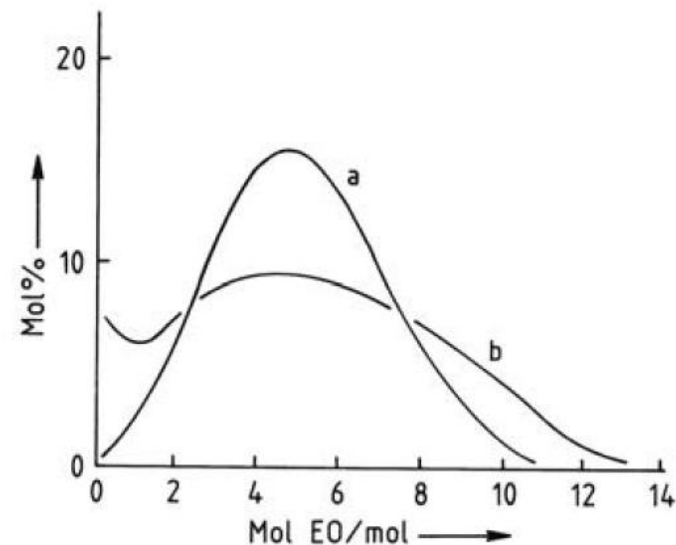
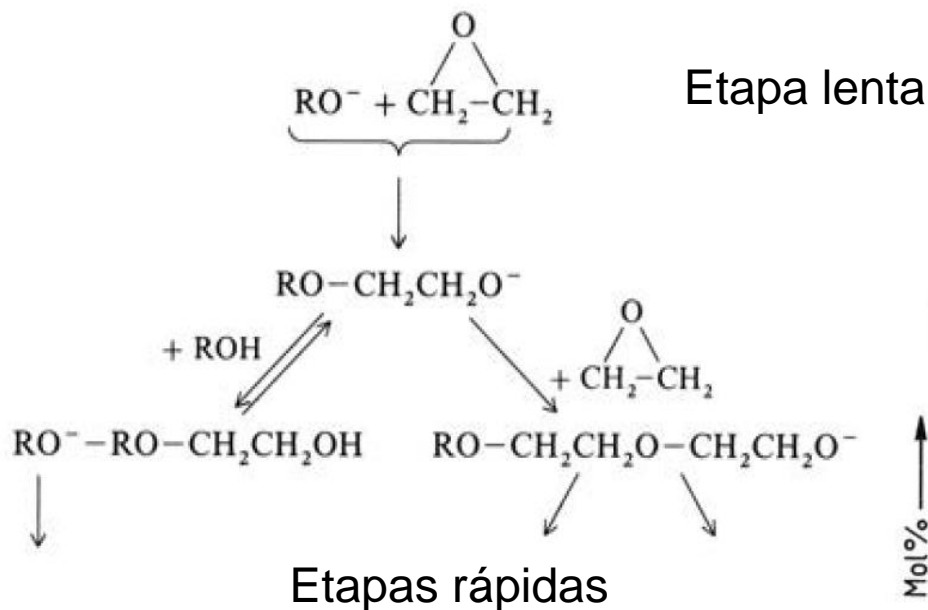


Figure 20. Homologue distribution of a lauryl ethoxylate containing 6 mol EO/mol [97]
 a) Acid catalysis; b) Base catalysis



Proceso de etoxilación

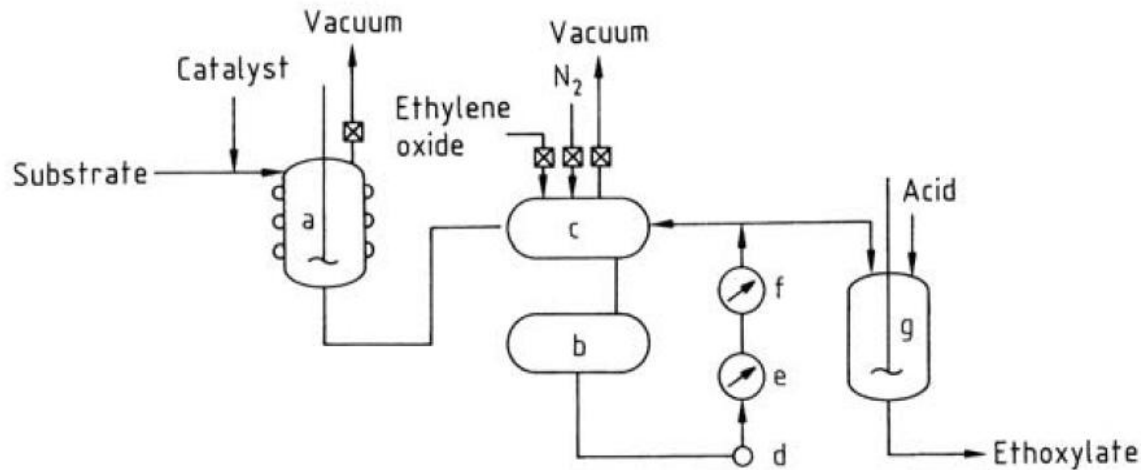
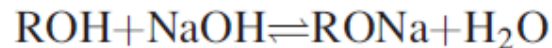


Figure 21. Pressindustria alkoxylation apparatus [106]

a) Receiving vessel; b) Reactor; c) Mixer for gas and liquid; d) Circulating pump; e) Heater; f) Cooler; g) Neutralization vessel

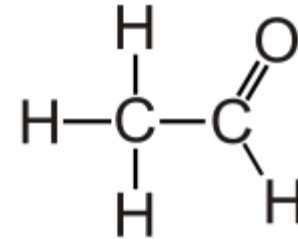
- Debe realizarse en ausencia de oxígeno por la reactividad tan elevada del óxido de etileno. Se emplea atmósfera de nitrógeno.
- La reacción es exotérmica y hay que controlar el proceso de etoxilación porque el reactor puede inflamarse (se descontrola la temperatura)
- El catalizador suele ser hidróxido sódico que genera la primera molécula de alcoxilato:



- Una vez alcanzado el grado de etoxilación deseado se neutraliza la mezcla reaccionante y se separa el etoxilado.



Acetaldehído



Es un líquido muy volátil, con fuerte olor que diluido es de carácter frutal (Como a manzana cocida). El acetaldehído se encuentra en aromas de frutas, y se produce en el organismo humano tras la metabolización del alcohol etílico y responsable de la “resaca”

El acetaldehído se puede obtener de diversas materias primas, algunas ya vistas anteriormente.

1. Etanol de fermentación de carbohidratos
2. Acetileno
3. Etileno
4. Hidrocarburos ligeros
5. Monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis)
6. Metanol



Vamos a ver su obtención a partir de alcohol etílico y de la oxidación de etileno



Consumo de acetaldehído

Table 1. Consumption of acetaldehyde (10^3 t) in 2003 [56]

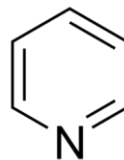
Product	USA	Mexico	W. Europe	Japan	Total
Acetic acid/acetic anhydride		11	89	47	147
Acetate esters	35	8	54	224	321
Pentaerythritol	26		43	11	80
Pyridine and pyridine bases	73		10	*	83
Peracetic acid	23			*	23
1,3-Butylene glycol	14			*	14
Others	5	3	10	80	98
Total	176	22	206	362	766

* Included in others (glyoxal/glyoxalic acid, crotonaldehyde, lactic acid, *n*-butanol, 2-ethylhexanol).



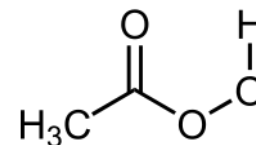
Pentaeritrol

Aislante y muy estable, se usa como aceite de transformadores eléctricos. En barnices y su nitrocompuesto es un explosivo

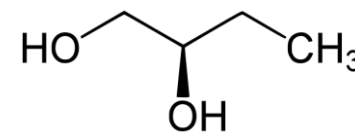


Piridina.

Materia para muchas síntesis orgánicas. Es muy tóxica y está presente en muchos alimentos cocinados, en el tabaco y la marihuana



Ácido peracético. Libera peróxido de hidrógeno y es un oxidante. Desinfectante.



Butilenglicol. Disolvente. Se usa en cosmética.



Acetaldehído a partir de etanol

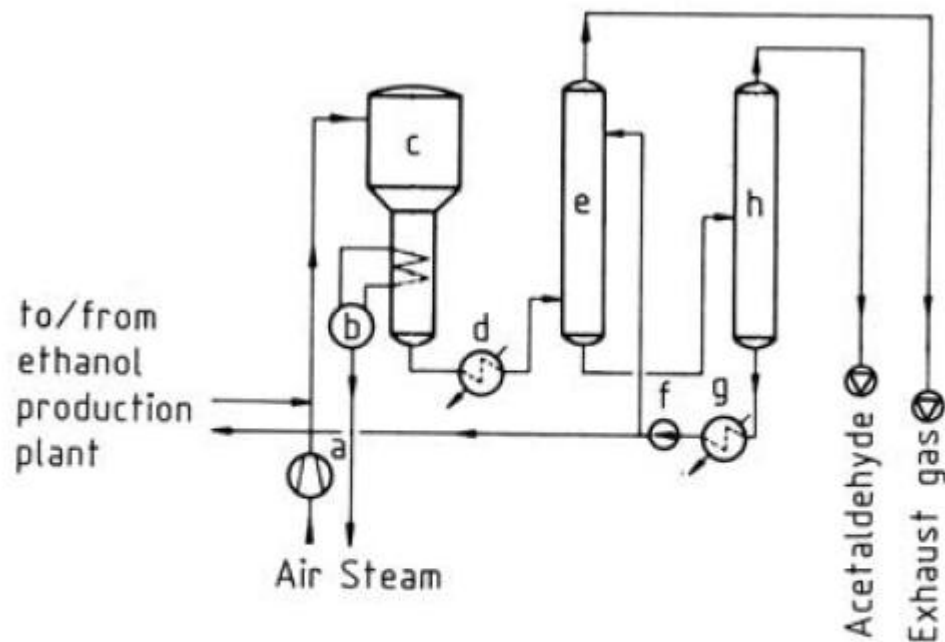


Figure 1. Acetaldehyde production by the Veba-Chemie process

a) Air compressor; b) Heat recovery system; c) Reactor; d) Cooler; e) Waste-gas scrubber; f) Washing-alcohol and return pump; g) Cooler; h) Acetaldehyde rectification

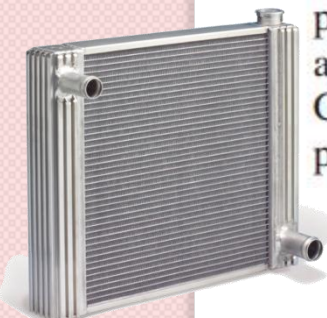
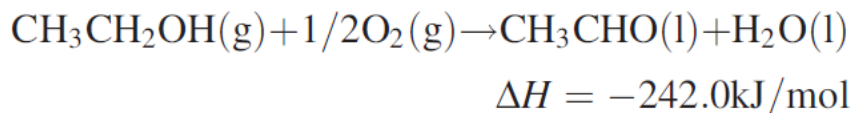
Oxidación con aire y catalizador de plata.

El calor de reacción se retira con agua que pasa a vapor (para utilizar en otros procesos)

La conversión es del 50-70% y el rendimiento del 97-99%

El alcohol no reaccionado y el acetaldehído se separan del gas residual mediante lavado con alcohol frío y posterior destilación.

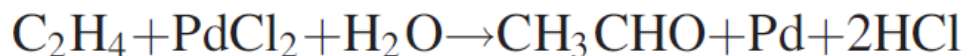
El gas residual es principalmente nitrógeno, hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono



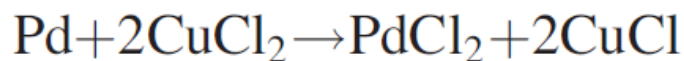
Acetaldehído por oxidación de etileno (I)



Reacción en soluciones acuosas de PdCl_2 y CuCl_2 que actúan como catalizador (Realmente es un sistema REDOX que regenera los reactivos). El etileno se oxida a acetaldehído reaccionando con agua y reduciendo la sal de paladio a paladio metálico



La sal de paladio se regenera por reducción de una sal cúprica a cuprosa y ésta a su vez se regenera con oxígeno usando aire



Industrialmente se puede realizar mediante un proceso en una sola etapa (reacción y regeneración a la vez) o en dos etapas (reacción y regeneración aparte)



Acetaldehído por oxidación de etileno (II).

Proceso de una etapa

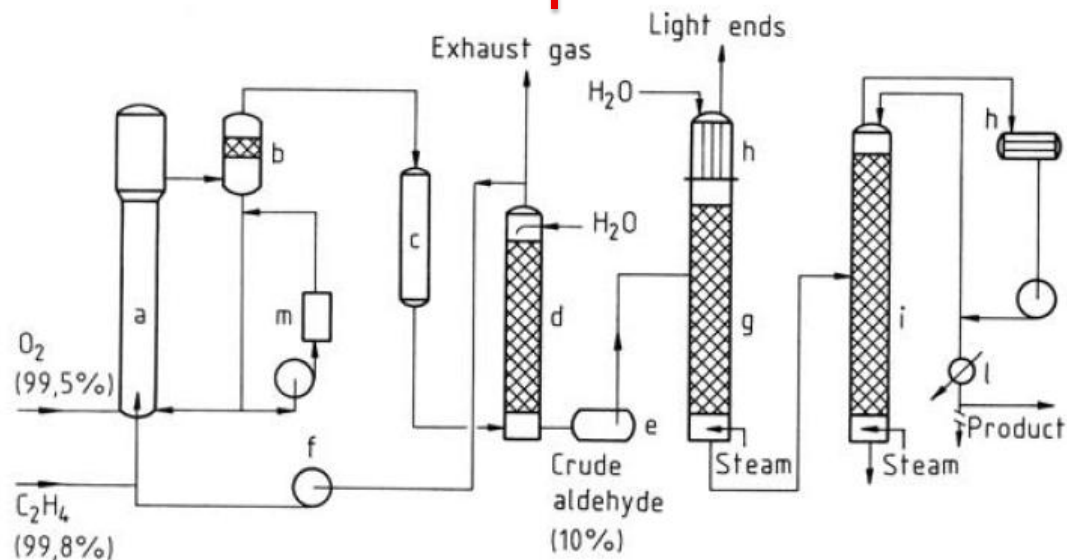


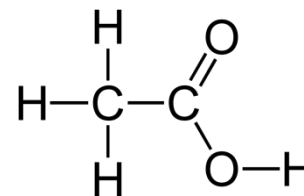
Figure 2. One-stage process

a) Reactor; b) Separating vessel; c) Cooler; d) Scrubber; e) Crude aldehyde tank; f) Cycle-gas compressor; g) Light-ends distillation; h) Condensers; i) Purification column; l) Product cooler; m) Regeneration

Oxígeno puro y etileno dan acetaldehído en la torre de reacción, mientras el catalizador circula por la torre (a) y un separador (b). La reacción se realiza a 130 °C y 400 kPa. Tras enfriar la mezcla gaseosa (c), se lava con agua en (d) reciclándose el gas con etileno sin reaccionar. El acetaldehído crudo al 10% se destila en dos etapas, la primera extractiva con agua separa subproductos ligeros (dióxido de carbono, clorometanos y cloroetanos), y la segunda separa los pesados por la base (ácido acético, crotonaldehído $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ y acetaldehídos clorados). Por la cabeza se separa el acetaldehído puro.



Ácido acético



- Funde a 17 °C y hierve a 118 °C
- Soluble en agua en todas las proporciones
- Ácido débil que forma fácilmente soluciones tampón
- Tiene olor típico a vinagre, ya que se encuentra en él.
- Reactivo muy importante en química orgánica como intermedio de gran interés
- Ligando en complejos metálicos inorgánicos
- Forma parte de numerosos procesos bioquímicos con intervención de enzimas tales como las acetiltransferasas y otras.
- Se produce por varias vías:
 - Fermentación bacteriana
 - Carbonilación de metanol
 - Oxidación de acetaldehído
 - Oxidación de etileno



Ácido acético por carbonilación de metanol

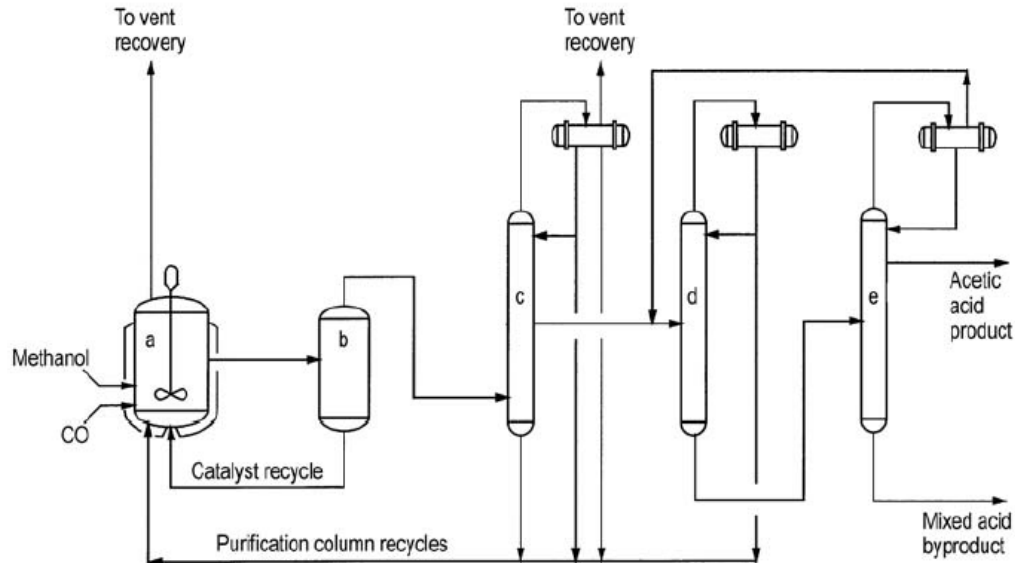


Figure 5. Production of acetic acid (Monsanto process)
a) Reactor; b) Flasher; c) Light-ends column; d) Dehydration column; e) Heavy-ends column

El monóxido de carbono y el metanol reaccionan en fase líquida en un reactor mezcla perfecta a 150-200 °C y 30-60 atm. El catalizador es yoduro de rodio, produciéndose un conjunto muy complejo de reacciones. En el mismo reactor se separan los componentes ligeros (CO_2 , H_2 y CH_4). En b se recupera sólido el catalizador en una evaporación flash. El ácido acético crudo que contiene yoduro de metilo, acetato de metilo y agua se separan en la columna c). En d) se deshidrata el ácido y en e se separa de componentes más pesados



Ácido acético a partir de oxidación de butano

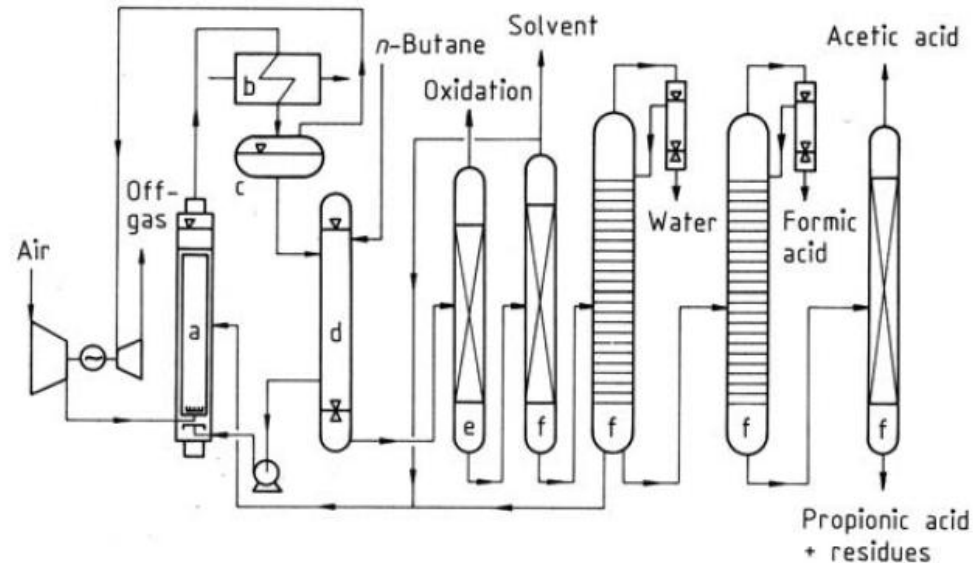


Figure 6. Oxidation of *n*-butane in the liquid phase (Chemische Werke Hüls process)
a) Reactor; b) Air cooler; c) Collector; d) Separation vessel; e) Pressure column; f) Distillation column

La reacción se realiza a 150-200 °C y 54 atmósferas de presión. Catalizadores de acetato de cobalto, manganeso, níquel o cromo. La sección de reacción es a-d y la sección de separación es e y f. Se forman numerosos subproductos como aldehídos, cetonas, ésteres y alcoholes. También se forma agua y ácidos monocarboxílicos volátiles como fórmico, acético, propiónico y butírico. Igualmente se forman productos de condensación.



Ácido acético por oxidación de acetaldehído

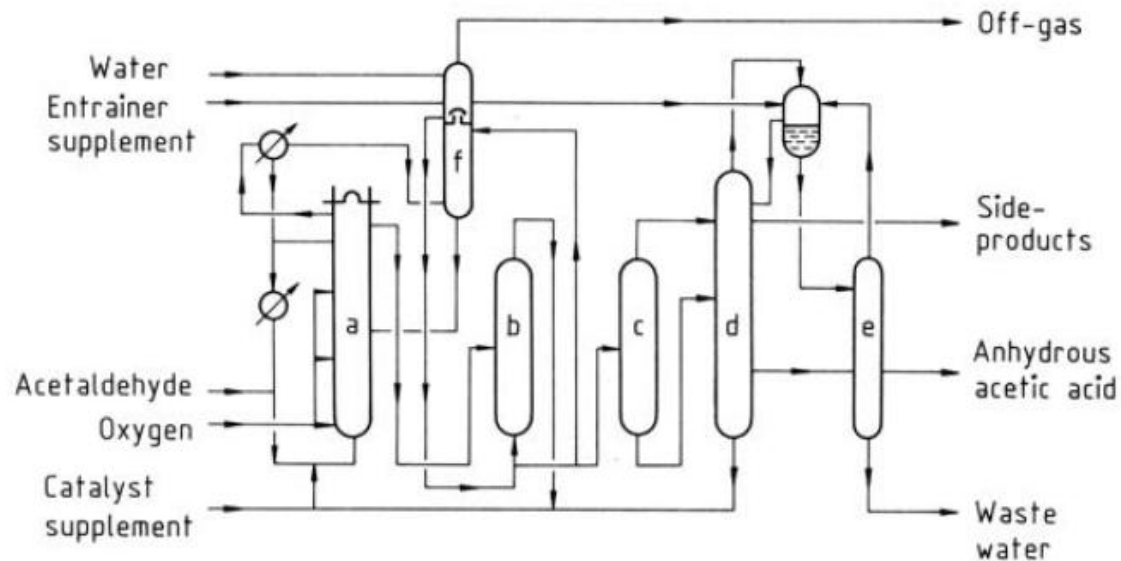


Figure 7. Oxidation of acetaldehyde to acetic acid

a) Reactor; b) Acetaldehyde column; c) Methyl acetate column; d) Finishing column; e) Column for recovering entrainer; f) Off-gas scrubber column

La reacción del acetaldehído a acético transcurre con un mecanismo radicalario con ácido peracético como intermediario. Si la oxidación se realiza en condiciones suaves preferentemente sin catalizador y en un disolvente como el acetato de etilo (-15°C a 40°C y 25-40 atm) y con aire. Para formar acético la temperatura debe ser de $50-70^{\circ}\text{C}$, usar oxígeno puro y catalizadores de acetatos de cobalto o manganeso. El ácido acético puede obtenerse como anhídrido acético



Ésteres del ácido acético

Table 7. Physical properties of acetate esters

Ester	CAS no.	M_r	n_D^{20}	n_{20}^{20}	$bp, ^\circ C$	$fp, ^\circ C$	Flash pt., $^\circ C$
Methyl acetate	[141-78-6]	74.1	1.36	0.93	57.0	-98.1	-10
Ethyl acetate	[108-05-4]	88.1	1.37	0.902	77.1	-83.6	- 4
Propyl acetate	[109-60-4]	102.13	1.38	0.887	101.6	-92.5	13
Isopropyl acetate	[108-21-4]	102.13	1.38	0.872	90.1	-73.4	2
Butyl acetate	[123-86-4]	116.16	1.39	0.882	126.0	-73.5	22
Isobutyl acetate	[110-19-0]	116.16	1.39	0.871	117.2	-98.6	18
sec-Butyl acetate	[105-46-4]	116.16	1.39	0.876	112.0		31
tert-Butyl acetate	[540-88-5]	116.16	1.39	0.867	97.0		
n-Pentyl acetate	[628-63-7]	130.18	1.40	0.876	149.2	-70.8	
2-Ethylhexyl acetate	[103-09-3]	172.26	1.42	0.873	199.3	-93.0	71

Son de gran utilidad en la industria como disolventes, empleándose también muchos de ellos como aromas de alimentación y en perfumería.

Se pueden obtener mediante reacción directa del ácido acético con los respectivos alcoholes, o mediante reacciones específicas por otras vías.

