

# Tema 2: Olefinas

Olefinas. Olefinas por escisión de hidrocarburos (craqueo). Etileno y polietileno (PE), propileno y polipropileno (PP), butenos, olefinas superiores.



# Sumario

- Olefinas por escisión de hidrocarburos (craqueo).
- Etileno y polietileno (PE)
- Propileno y polipropileno (PP)
- Butenos
- Olefinas superiores.



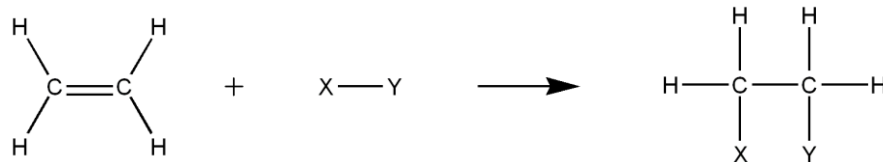
# Las olefinas o alquenos

- Olefina es el término químico antiguo todavía muy utilizado en la industria para nombrar a los alquenos (denominación IUPAC)
- Las olefinas son hidrocarburos que contienen al menos un **enlace doble**
- Estado físico:
  - Gases: etileno a butenos (C2 a C4)
  - Líquidos: pentenos a 1-octadeceno (C5 a C18)
  - Sólidos: Igual o superiores a C19
- Densidad: de 0,63 a 0.79 g/cm<sup>3</sup>
- Calores de combustión similar a los alcanos
- Insolubles en agua y solubles en la mayor parte de los disolventes orgánicos: Alcoholes, éteres e hidrocarburos aromáticos.



# Olefinas: reacciones

Las olefinas se caracterizan por sus reacciones de adición al doble enlace, incluida la polimerización



Son por tanto unas de las sustancias más flexibles de la industria química orgánica



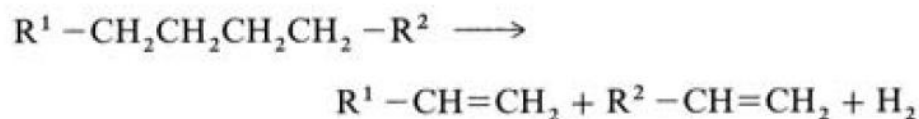
Table 7. Important reactions of olefins

Reaction	Reagents	Products
Halogenation	Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub>	dihaloalkanes
Hydrohalogenation	HCl, HBr	alkylhalides
Sulfation	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	alkyl sulfates
Hydration	H <sub>2</sub> O; catalyst: H <sup>+</sup>	alcohols
Hydrogenation	H <sub>2</sub> ; catalyst: Ni, Pt	alkanes
Epoxidation	a) O <sub>2</sub> catalyst: Ag	ethylene oxide
	b) RCOOOH, ROOH	epoxides
Hydroxylation	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; catalyst: H <sup>+</sup>	glycols
Wacker oxidation	H <sub>2</sub> O; catalyst: Pd - Cu	acetaldehyde, ketones
Ozonolysis	O <sub>3</sub>	aldehydes, ketones
Hydroformylation	CO, H <sub>2</sub> ; catalyst: Co, Rh	aldehydes
Hydrocarboxylation	CO, H <sub>2</sub> O; catalyst: Ni, Co	carboxylic acids
Sulfonation	SO <sub>3</sub> , NaOH	alkene-sulfonates
Hydroboration	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	trialkylboranes
Alkylation	a) of aromatics, with a Friedel - Crafts catalyst	alkylaromatics
	b) of isoalkanes, catalyst: H <sup>+</sup>	branched alkanes
Polymerization	Catalyst: radicals, metal complexes	polymers
Oligomerization	Catalyst: metal complexes, BF <sub>3</sub>	oligomers

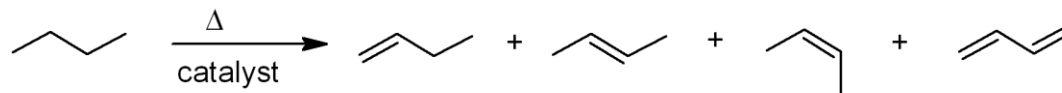
# Olefinas: producción

Los principales métodos de producción industrial son:

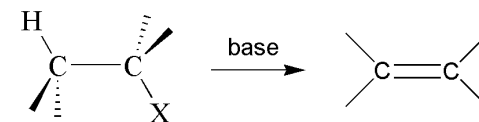
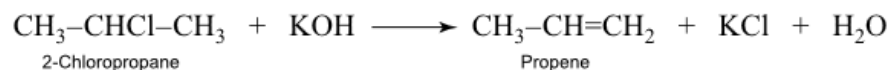
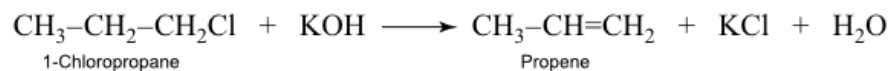
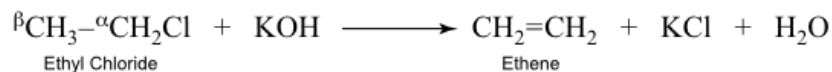
1. Craqueo térmico de alcanos de alto peso molecular (ceras de parafina) para dar principalmente  $\alpha$ -olefinas:



2. Deshidrogenación catalítica



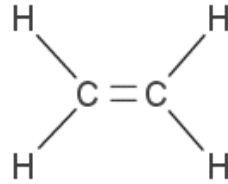
3. Cloración-dehidrocloración



4. Oligomerización de olefinas ligeras



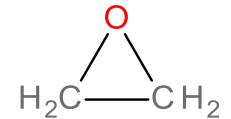
# Etileno



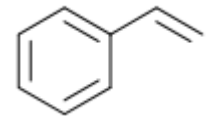
- El etileno es la olefina más sencilla de todas
- Sus propiedades químicas están determinadas por su doble enlace
- Es uno de los “ladrillos” más importantes de la industria para construir otro tipo de moléculas.

•Se usa como intermedio para:

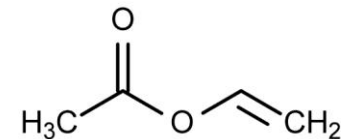
1. Polimerización para dar polietileno de baja densidad y polietileno de alta densidad (PE).
2. Adición de cloro para formar 1,2-dicloroetano
3. Oxidación a oxirano (óxido de etileno) sobre catalizador de plata
4. Reacción con benceno para dar etilbenceno, el cual se deshidrogena para dar estireno
5. Oxidación a acetaldehído (etanal)
6. Hidratación a etanol (Alcohol etílico)
7. Reacción con ácido acético y oxígeno para dar acetato de vinilo
8. Otros usos, como producción de alcoholes lineales, olefinas lineales y copolimerización con propeno para dar caucho de etileno-propileno (EP) y etileno-propileno-dieno (EPDM)



Óxido de etileno



Estireno



Acetato de vinilo



# Etileno por pirólisis de hidrocarburos

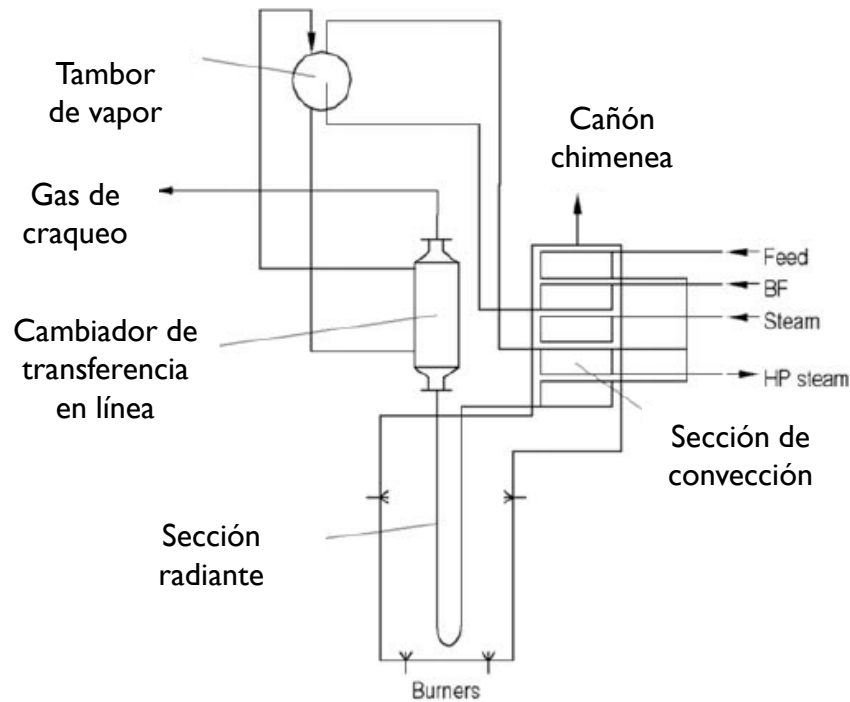


Figure 4. Principal arrangement of a cracking furnace

- Una corriente de hidrocarburo (etano, propano, butano, nafta, etc., según necesidad) se calienta mediante el intercambio de calor con el gas que fluye en la sección de convección, mezclada con vapor, y posteriormente calentada a la temperatura incipiente de craqueo (500-680°C).

- La corriente entra a un reactor de tubo radiante donde se calienta desde 500-650 °C hasta 750-875°C durante 0.1 a 0.5 segundos. En estas condiciones los hidrocarburos de bajo peso molecular se craquean en moléculas más pequeñas y dan principalmente etileno, otras olefinas, y diolefinas.

- Los productos de reacción a 800-850 °C se enfrían rápidamente a 550-650 °C en 0.02 a 0.1 segundos para evitar la degradación de los productos altamente reactivos por reacciones secundarias

- Los productos resultantes, muy variables, dependiendo de la alimentación se separan posteriormente por complejos sistemas.

Complejidad de las reacciones. Por ejemplo partiendo de propano:

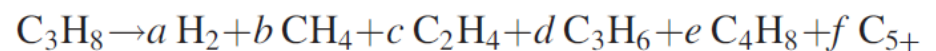


Figure 5. Furnace section of a modern ethylene plant

# Etileno por pirólisis de hidrocarburos.

## Rendimiento

Table 5. Yields from butane cracking with various residence times

Conversion, kg/kg		93.95	93.43	93.44	93.92
Steam dilution, kg/kg		0.35	0.35	0.35	0.35
Residence time, s		0.4775	0.3440	0.1781	0.1117
H <sub>2</sub>	wt %	1.05	1.09	1.16	1.22
CO	wt %	0.04	0.04	0.03	0.04
CO <sub>2</sub>	wt %	0.01	0.01	0.01	0.01
H <sub>2</sub> S	wt %	0.01	0.01	0.01	0.01
CH <sub>4</sub>	wt %	20.48	20.29	19.85	19.33
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	wt %	0.37	0.42	0.51	0.71
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	wt %	35.03	35.81	37.25	38.36
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	wt %	4.57	4.16	3.47	3.02
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	wt %	0.87	0.93	1.04	1.32
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	wt %	17.37	17.24	17.03	16.99
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	wt %	0.37	0.35	0.33	0.33
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	wt %	0.09	0.1	0.11	0.13
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	wt %	3.98	4.08	4.27	4.38
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	wt %	2.85	2.83	2.78	2.85
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	wt %	6.05	6.07	6.06	6.08
Benzene	wt %	2.78	2.69	2.52	2.18
Toluene	wt %	0.83	0.77	0.66	0.49
Xylenes	wt %	0.12	0.11	0.09	0.06
Ethylbenzene	wt %	0.01	0.01	0.01	0.01
Styrene	wt %	0.25	0.24	0.22	0.18
Pyrolysis gasoline	wt %	1.85	1.81	1.80	1.72
Pyrolysis fuel oil	wt %	1.02	0.94	0.79	0.58
Sum	wt %	100.00	100.00	100.00	100.00



Ejemplo usando butano como hidrocarburo de alimentación. Los productos resultantes cambian según la materia prima usada y las condiciones de la pirólisis



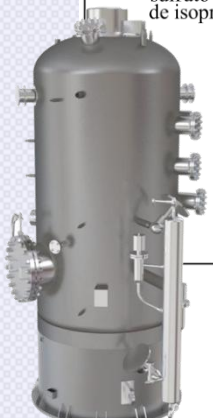
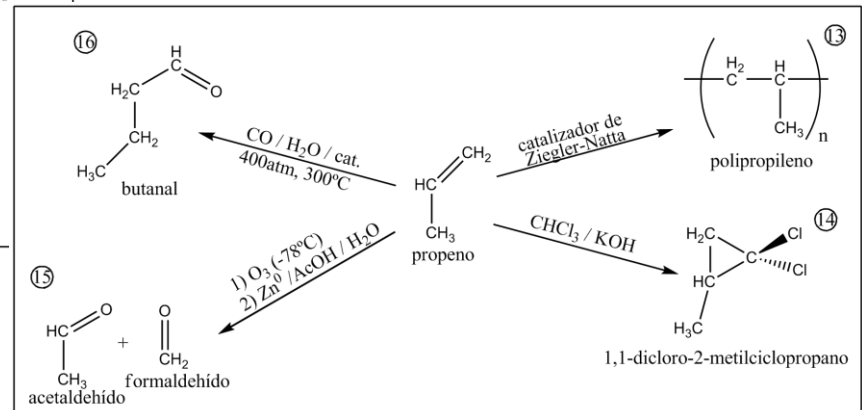
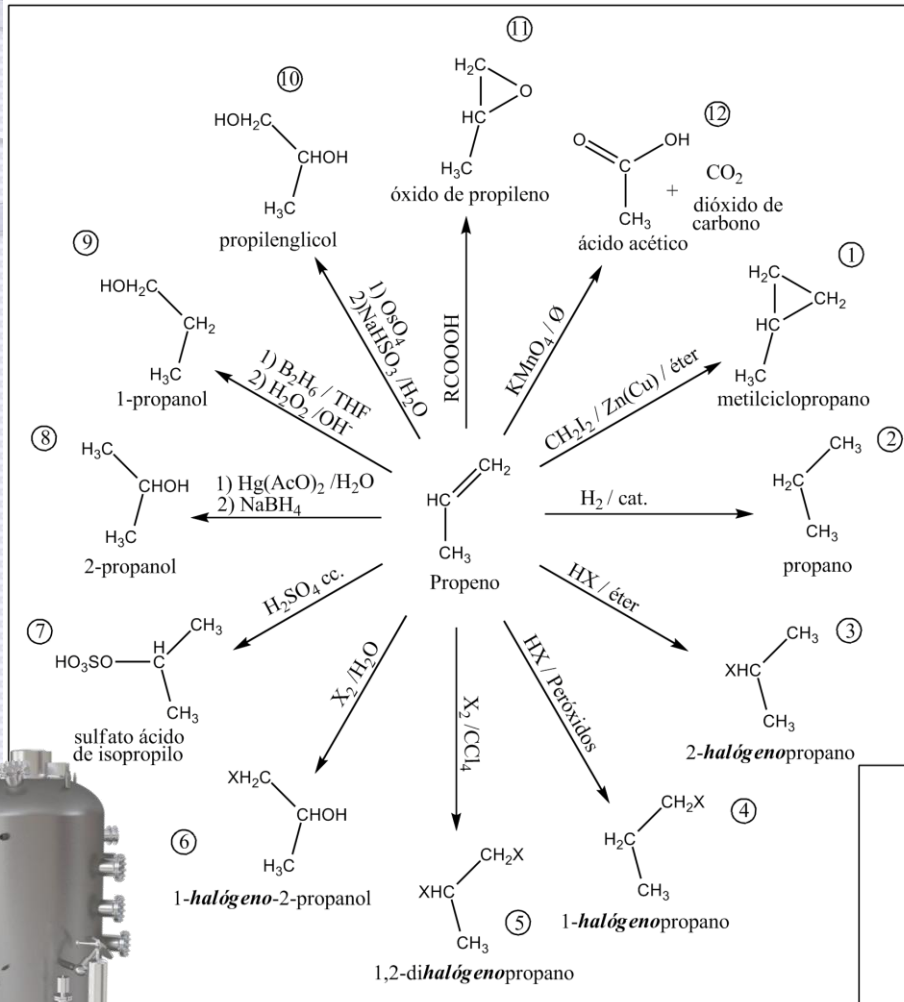
# Propileno

Se obtiene como coproducto en la pirólisis de hidrocarburos junto con el etileno.

Tiene múltiples aplicaciones como molécula de partida para muchas otras moléculas, entre las que destacan:

- Alcohol isopropílico (2-propanol)
- Alcohol propílico (1-propanol)
- Óxido de propileno
- Propilenglicol
- Derivados halogenados de hidrocarburos
- Ácido acético
- Otros...

Sobre todo: Polipropileno (PP)





# Polietileno. Procesos de producción

**Table 9.** The technical applicability of processes for polyethylene manufacture\*

	High-pressure autoclave	High-pressure tubular	Gas-phase fluidized bed	Slurry phase autoclave/loop	Solution autoclave
Installed capacity* worldwide, 10 <sup>6</sup> t/a	8.8	8.3	12.8	12.5	3.2
LDPE	+	+	-	-	-
EVA copolymers	+	+	-	-	-
Acrylate copolymers	+	+	-	-	-
HDPE	0	-	+	+	+
HMW HDPE	-	-	+	+	-
UHMPE	-	-	0	+	-
LLDPE	+	0	+	0	+
VLDPE	+	0	+	-	+

\* + = suitable; 0 = technically feasible with some limitations; - = unsuitable or not possible.

\*\* Capacity data (1995) obtained from Chem Systems, London.

En la tabla se muestran los distintos procesos de alta presión (en autoclave o en reactor tubular), en fase gaseosa y lecho fluidizado, en suspensión y en solución. También se muestran los copolímeros del polietileno.

LDPE: Polietileno de baja densidad

EVA: Copolímero de PE de baja densidad y poliacetato de vinilo

Copolímeros acrílicos

HDPE: Polietileno de alta densidad

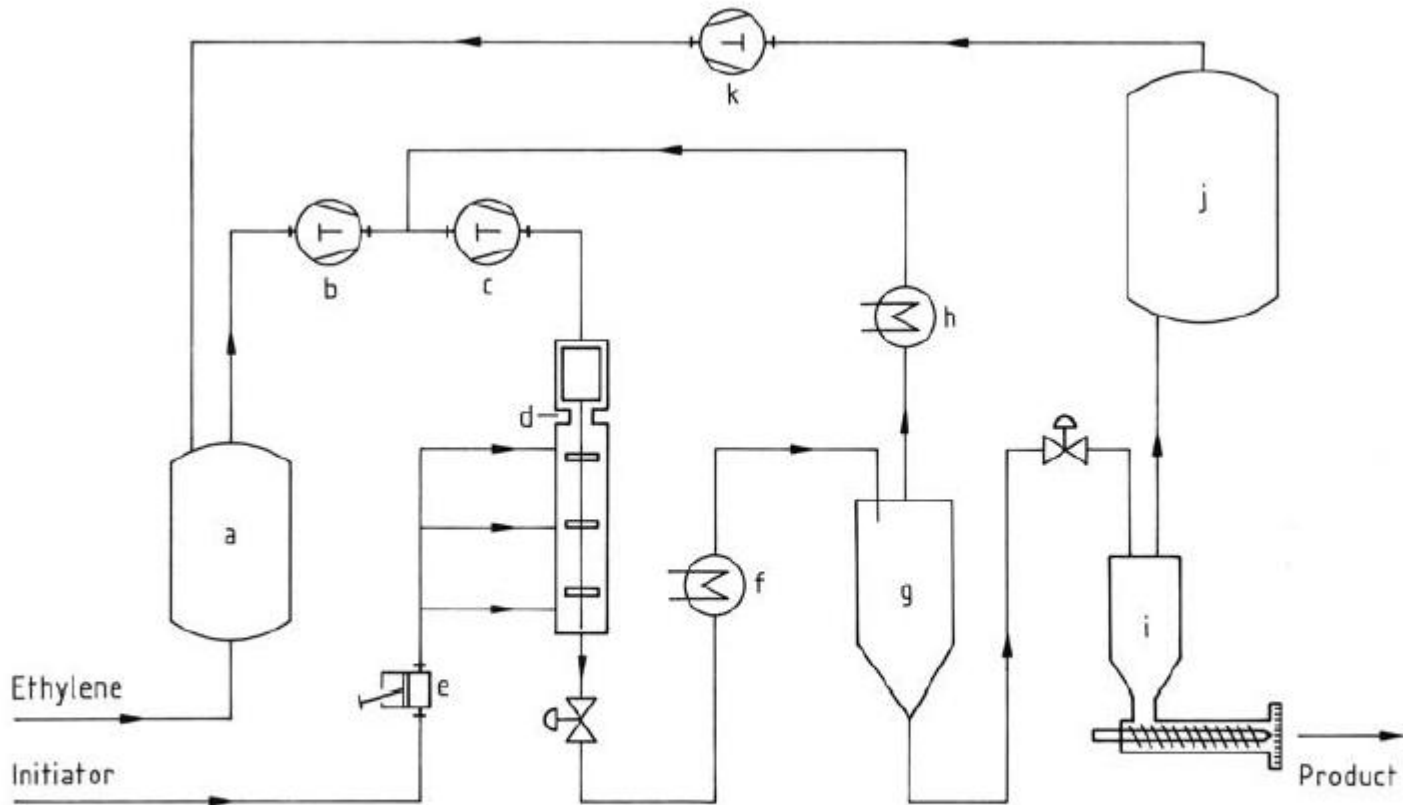
HMW HDPE: Polietileno de alto peso molecular y además de alta densidad (Muy duro)

LLDPE: Polietileno lineal de baja densidad

VLDPE: Polietileno de muy baja densidad

# Polietileno. Proceso de alta presión

Parte de etileno gaseoso que se polimeriza en masa mediante un iniciador radicalario



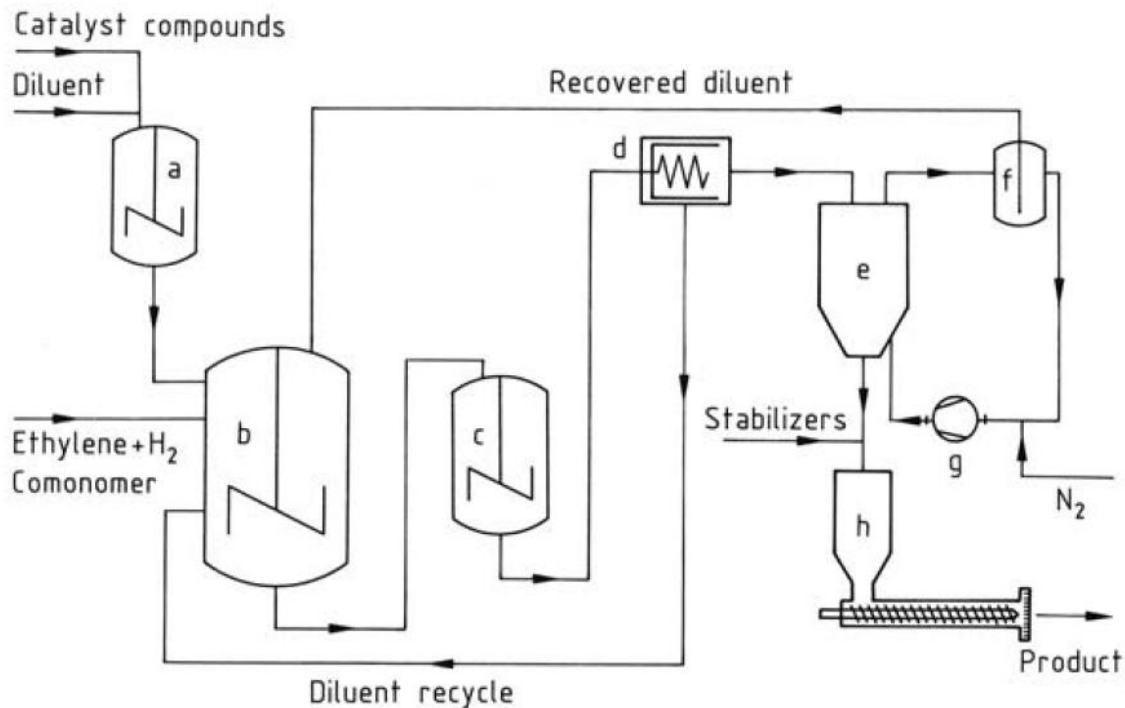
**Figure 14.** High-pressure autoclave process

a) Ethylene stock tank (5 MPa); b) Primary compressor; c) Secondary compressor (200 MPa); d) Autoclave reactor; e) Initiator pumps; f) Product cooler; g) Separator (25 MPa); h) Recycle cooler; i) Low-pressure separator and melt extruder; j) Low-pressure stock tank (0.2 MPa); k) Booster compressor



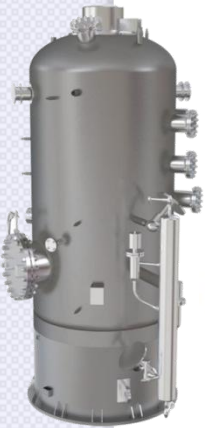
# Polietileno. Proceso en suspensión

Se realiza en medio líquido en el que se burbujea el etileno que al polimerizar forma partículas sólidas que se mantienen en el medio en suspensión. Luego se centrifugan, se secan y se extrusionan (Para formar la granza)



**Figure 17.** Hoechst suspension polymerization process

a) Catalyst preparation vessel; b) Polymerization reactor; c) Run-down reactor; d) Centrifuge; e) Fluidized-bed drier; f) Diluent condenser; g) Nitrogen circulator; h) Powder-fed extruder

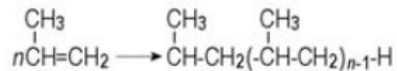


# Polipropileno, PP

El polipropileno se parece al polietileno de baja densidad, pero se comporta con mayor flexibilidad. Cada dos átomos de carbono presenta una cadena lateral  $-\text{CH}_3$ , que según se disponga a un solo lado de la cadena polimérica (isotáctico) o de forma alternada (sindiotáctico y atáctico) se obtienen productos de diferente comportamiento físico y mecánico.

En los procesos de polimerización se utilizan catalizadores sólidos como el  $\text{TiCl}_3$  que permiten hacer productos perfectamente isotácticos.

Se suele copolimerizar con polietileno en “polímeros de bloque” (cadenas poliméricas con bloques alternados de ambopolímeros). En este caso se denominan “copolímeros PE-PP de impacto” por su alta resistencia a los impactos



Isotactic polypropylene;  $mp$  165°C



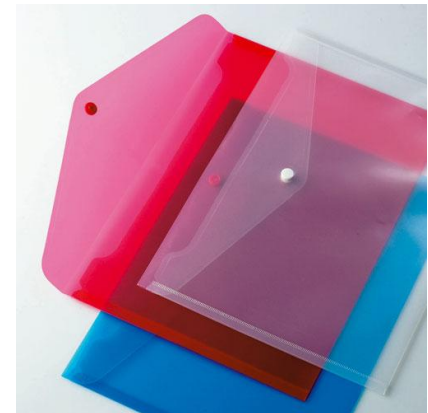
Chain imperfection;  $mp$  160-165°C



Syndiotactic polypropylene;  $mp$  ca. 130°C

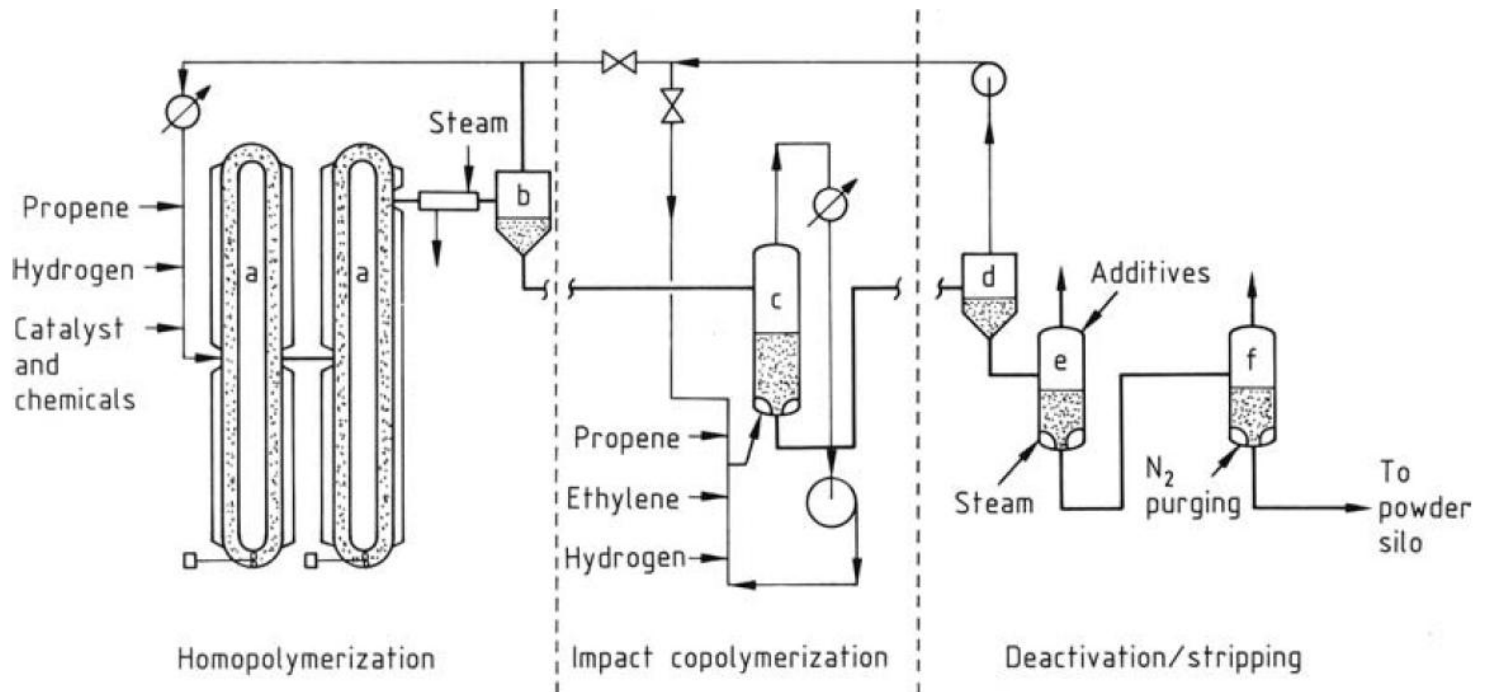


Atactic polypropylene rubber



# Polipropileno, PP

Existen varios procesos de producción, pero la mayoría contemplan una sección de polimerización (isotáctica, sindiotáctica o atáctica), más una sección opcional de copolimerización con PE para dar un “copolímero de impacto” y una tercera sección de desactivación del proceso de polimerización y la correspondiente separación del producto final. Ejemplo: Proceso Spheripol

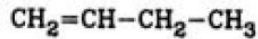


**Figure 6.** Spheripol process

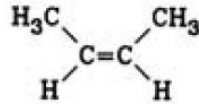
- a) Loop reactors; b) Primary cyclone; c) Copolymer fluidized bed; d) Secondary and copolymer cyclone; e) Deactivation; f) Purging



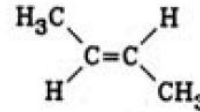
# Butenos



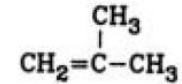
1-Butene



cis-2-Butene



trans-2-Butene



2-Methylpropene,  
Isobutene

- Aparecen en la pirólisis de hidrocarburos, junto con etileno propileno y otros.
- Las reacciones de los butenos son las habituales de los dobles enlaces y destacan:
  - Reacciones de adición catalizadas por ácidos
  - Isomerización
  - Polimerización
- Los dos isómeros menos reactivos son los 2-butenos, mientras que el isobuteno presenta la máxima reactividad, especialmente en adición y en polimerización.
- Las diferencias en la reactividad permiten separar unos butenos de otros mediante reacciones químicas selectivas.

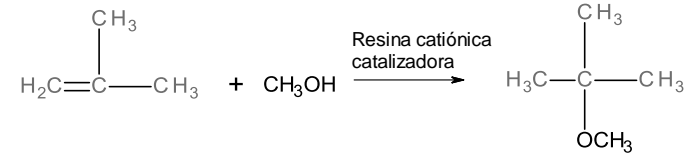
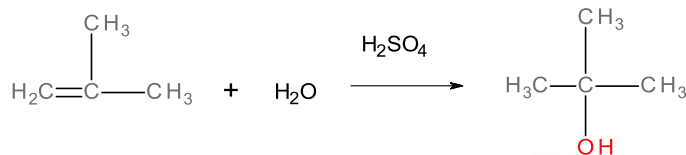
Reactividad:  
Isobuteno >> 1-buteno > 2-butenos





# Separación de butenos: Proceso Hüls

- El refinado I formado por los C4 procedente de la pirólisis de hidrocarburos se trata para dar alcohol terc-butílico (terc-butanol o TBA) y de terc-butil metil éter (MTB) según las siguientes reacciones:



terc-butil metil éter (MTB)

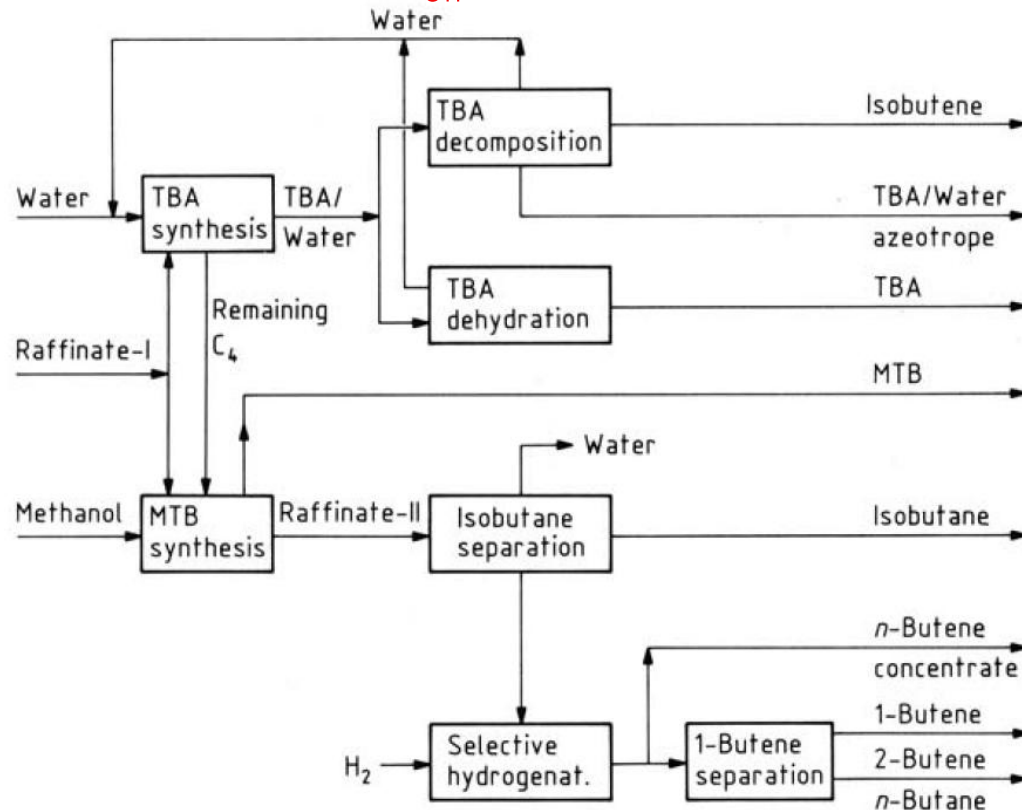
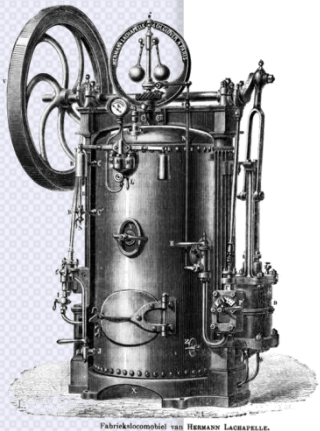


Figure 1. Hüls integrated raffinate-I processing



# Olefinas superiores

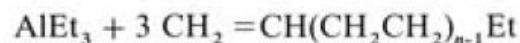
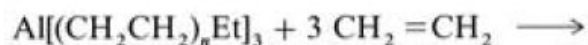
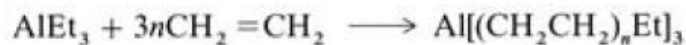
- Las olefinas con más de 4 átomos de carbono presentan un crecimiento exponencial en sus isómeros, por lo que las mezclas que se producen en la pirólisis de hidrocarburos no se pueden separar técnicamente y además solo algunos de estos isómeros tiene interés industrial.
- Por ejemplo, de todos los C5 (n-pentano, i-pentanos, n-pentenos, i-pentenos, isopreno, ciclopenteno, ciclopentadieno y pentadieno), tan solo son industrialmente interesantes el isopreno y el ciclopentadieno.
- Las olefinas superiores se pueden dividir en dos grupos:
  - Olefinas no ramificadas o lineales de gran interés por ser muy biodegradables (por ejemplo para detergentes)
  - Olefinas ramificadas o no lineales. Pueden ser terminales (ramificación en un extremo) o internas (ramificación en el interior)



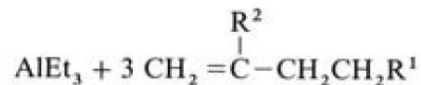
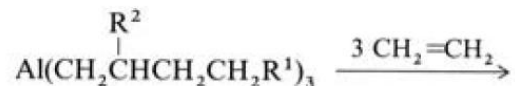
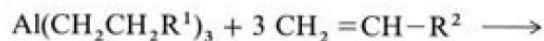
Fabrikationsmodell von HERMANN LACHAPPELLE.

# Olefinas lineales: Ejemplos de procesos Ziegler y Gulf

- Las olefinas superiores lineales se pueden obtener a partir del etileno de forma completamente lineal y en longitudes de hasta 30 átomos de carbono empleando la reacción de Ziegler.
- Ziegler utiliza trietil aluminio que va adicionando cantidades sucesivas de etileno para alargar la cadena (**oligomerización de etileno**). Cuando se tiene la longitud deseada se pasa a una etapa de eliminación en la que se libera de nuevo el trietilaluminio y se separa la olefina lineal



- El **proceso Gulf** utiliza una modificación de la reacción de Ziegler en la cual parte del etileno se sustituye por un alqueno terminal de 3 o más átomos de carbono. El resultado son un elevado porcentaje de  $\alpha$ -olefinas lineales y una fracción de  $\alpha$ -olefinas con una cadena lateral.



**Table 9.** Composition of fractions (wt %) obtained from the Gulf process\*

	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>
Linear $\alpha$ -olefins	97.0	96.0	95.0	94.0	93.0	92.0	91.0
$\beta$ -Branched $\alpha$ -olefins**	1.4	2.5	3.4	4.6	5.6	6.6	7.8

\* *n*-Alkane content 1.4 %.

\*\* Including traces of olefins with internal double bonds.

