

622.756
E 55
1997

INFORME FINAL

PROYECTO FONTEC N° 95-0565

NOMBRE DEL PROYECTO: "IMPLANTACION EN CHILE DE UNA UNIDAD MULTI-PURPOSE PARA PRODUCIR CLOROFORMIATOS DE ALQUILO".

ENTIDAD PATROCINADORA: EMPRESAS QUIMICAS CERQUIM S.A.

ENTIDAD EJECUTORA: R.A.R. INGENIEROS ASOCIADOS LTDA.

FECHA DE ENTREGA: 24 DE ENERO DE 1997.

BIBLIOTECA CONFO

622.756
E 55
1997

PRESENTACIÓN

En el último decenio, se constata que el país ha sabido enfrentar con éxito el desafío impuesto por la política de apertura en los mercados internacionales, alcanzando un crecimiento y desarrollo económico sustentable, con un sector empresarial dinámico, innovador y capaz de adaptarse rápidamente a las señales del mercado.

Sin embargo, nuestra estrategia de desarrollo, fundada en el mayor esfuerzo exportador y en un esquema que principalmente hace uso de las ventajas comparativas que dan los recursos naturales y la abundancia relativa de la mano de obra, tenderá a agotarse rápidamente como consecuencia del propio progreso nacional. Por consiguiente, resulta determinante afrontar una segunda fase exportadora que debe estar caracterizada por la incorporación de un mayor valor agregado de inteligencia, conocimientos y tecnologías a nuestros productos, a fin de hacerlos más competitivos.

Para abordar el proceso de modernización y reconversión de la estructura productiva del país, reviste vital importancia el papel que cumplen las innovaciones tecnológicas, toda vez que ellas confieren sustentación real a la competitividad de nuestra oferta exportable. Para ello, el Gobierno ofrece instrumentos financieros que promueven e incentivan la innovación y el desarrollo tecnológico de las empresas productoras de bienes y servicios.

El Fondo Nacional de Desarrollo Tecnológico y Productivo FONTEC, organismo creado por CORFO, cuenta con los recursos necesarios para financiar Proyectos de Innovación Tecnológica, formulados por las empresas del sector privado nacional para la introducción o adaptación y desarrollo de productos, procesos o de equipos.

Las Líneas de financiamiento de este Fondo incluyen, además, el apoyo a la ejecución de proyectos de Inversión en Infraestructura Tecnológica y de Centros de Transferencia Tecnológica a objeto que las empresas dispongan de sus propias instalaciones de control de calidad y de investigación y desarrollo de nuevos productos o procesos.

De este modo se tiende a la incorporación del concepto "Empresa - País", en la comunidad nacional, donde no es sólo una empresa aislada la que compete con productos de calidad, sino que es la "Marca - País" la que se hace presente en los mercados internacionales.

El Proyecto que se presenta, constituye un valioso aporte al cumplimiento de los objetivos y metas anteriormente comentados.

FONTEC - CORFO

1. RESUMEN EJECUTIVO.

Empresas Químicas Cerquim S.A., tradicional proveedor de insumos básicos para la Industria de la Minería, consideró dentro de su interés y campo de actividades, el desarrollar un proceso que - partiendo de Materias Primas nacionales - generara "Cloroformiatos de Alquilo" (principalmente el Cloroformiato de Etilo) precursores de agentes de flotación para la Industria Minera del cobre.

En la actualidad la totalidad de estos precursores usados a gran escala en la Industria Minera son importados.

Para el desarrollo del Proyecto, en todas sus fases, Cerquim S.A. contrató los servicios de R.A.R. Ingenieros Asociados Ltda. como ejecutores del Proyecto. En este carácter, R.A.R. a su vez, encargó la síntesis de estos productos al Instituto de Química de la Universidad Católica de Valparaíso.

La síntesis de estos precursores consiste en una secuencia de 3 etapas:

- I. Síntesis de Monóxido de Carbono, a partir de Coquecillo y Aire.
- II. Síntesis de Fosgeno, a partir de Monóxido de Carbono y Cloro.
- III. Síntesis de Cloroformiatos de Alquilo, a partir de Fosgeno y Alcoholes.

Los resultados obtenidos por esta Universidad permiten, para la Unidad, objeto de este Proyecto, dimensionada para aproximadamente 2.100 Ton/año de Cloroformiatos, sustituir 550.000 US\$/año de importaciones de Cloroformiatos de Etilo.

Paralelamente, las exportaciones permitirán generar alrededor de 2.000.000 US\$/año, a nivel FOB, requiriéndose para estos propósitos, la importación de Alcoholes Superiores por un valor de US\$ 600.000.

Globalmente, entonces, la Unidad significa para la Balanza Comercial una generación neta de divisas del orden de 2.000.000 US\$/año.

2. EXPOSICION DEL PROBLEMA.

Cerquim S.A., frente al hecho que el producto principal objeto de este Proyecto (Cloroformiato de Etilo) es actualmente importado por una única Empresa para fabricar Agentes de Flotación para minerales sulfurados de cobre, decidió participar en este mercado desarrollando el presente Proyecto.

3. METODOLOGIA Y PLAN DE TRABAJO

El presente Proyecto fue desarrollado en 2 áreas, ejecutadas con el adecuado desfase:

a) Universidad.

Se adjunta Informe Final emitido por el Instituto de Química de la Universidad Católica de Valparaíso, el cual cubre las 3 etapas básicas para la síntesis del Cloroformiato de Etilo:

- I. Síntesis de Monóxido de Carbono, a partir de Coquecillo y Aire.
- II. Síntesis de Fosgeno, a partir de Monóxido de Carbono y Cloro.
- III. Síntesis de Cloroformiatos de Alquilo, a partir de Fosgeno y Alcohol Anhidro.

b) Ingeniería Básica y Costos.

Toda la etapa de Universidad fue acompañada, en forma permanente, por el Coordinador del Proyecto, obteniéndose la información necesaria para la ejecución de la Ingeniería Básica.

La cobertura de estas 2 áreas se ilustra en la Carta Gantt anexa.

CARTA GANTT: Procesos e Ingeniería Básica

	1996								1997			
	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	E
Estudio de Procesos	===	===										
Síntesis Monóxido Carbono		===	===	===	===	===	=					
Síntesis Fosgeno						===	==	==	==	==	=	
Síntesis Cloroformiato Etilo										==	==	=
Ingeniería Básica Proceso					=	===	==	==	==	==	==	=
Ingeniería Básica Civil/Mecánica/Eléctrica								==	==	==	==	=

4. RESULTADOS.

En base a los resultados obtenidos por la Universidad, contenidos en el Informe Final Anexo, se efectuó la Ingeniería Básica, dividida en 3 segmentos:

1. Planta Generadora de CO (Anexos A y A-1).

El Anexo A ilustra el Diagrama de Flujo de la Unidad, mostrándose en color la secuencia de los diversos circuitos (Proceso, HTS (Heat Transfer Salts), Vapor y Agua).

Los equipos han sido numerados para permitir su identificación, la cual se encuentra en el Anexo A-1 con sus respectivos valores, cuyo total asciende a la suma de US\$ 819200.

La unidad está proyectada para producir 470 Ton/año de una mezcla gaseosa seca, constituida por 20% CO y 80% N₂, a un costo de 420 US\$/Ton CO.

2. Generador de Fosgeno y Unidad de Cloroformiatos (Anexos B y B-1).

De igual forma que en el Anexo A, los equipos, debidamente numerados, y los circuitos coloreados, se encuentran valorizados en el Anexo B-1, con un total de US\$ 899.300.

El Generador de Fosgeno permite una producción de 1.600 Ton/año, esencialmente libre de Cloro residual, adecuada para abastecer la Unidad de Cloroformiatos, dimensionada para alrededor de 2.100 Ton/año.

3. Planta General de la Fábrica (Anexo C).

Las Unidades Generadoras mostradas en los Anexos A y B, como también Bodegas, Laboratorios, Oficinas y Servicios, han sido ubicadas en un terreno de 2.200 m² con un área construida de 670 m², con un valor de US\$ 270.000 (aproximadamente 400 US\$/m²).

No se ha considerado el valor del terreno.

Por concepto de Instalaciones (Hidráulicas, Eléctricas, Aire, etc.), se ha estimado un valor de US\$ 350.000.

Los procesos desarrollados en la Universidad demostraron ser altamente complejos en lo que se refiere a la determinación adecuada de los rangos de las variables, lo que motivó extender las experiencias en forma expresiva respecto a los tiempos originalmente previstos.

En este contexto, la ejecución de la Ingeniería de Detalle podría, eventualmente, precisar de determinaciones de ajuste fino de las variables, tarea a ser cubierta por una Universidad.

5. IMPACTOS DEL PROYECTO.

Como se ha mencionado en el Capítulo 1 "Resumen Ejecutivo", el presente Proyecto, incorporado a las Operaciones de Cerquim S.A., permitirá una generación neta de divisas del orden de 2.000.000 US\$/año, cifra dentro de la cual ya está considerada una sustitución de importaciones en el rango de 550.000 US\$/año.

La Inversión Global estimada es de US\$ 3.000.000 (Planta a nivel "Turn-Key", terreno y capital de trabajo) y el Valor Bruto de Ventas, a régimen de mercado consolidado, se sitúa alrededor de 4.200.000 US\$/año.

Los índices más representativos de este Proyecto son:

- a) Turn-Over Ratio : 1,5.
- b) Tiempo de Pay-Out : 2,4 años.
- c) TIR : 27,86 %.
- d) Valor Actual (a 12%/año) : 170 % de la Inversión Total.

El Flujo de Caja actual para este Proyecto se ilustra en Anexo adjunto.

Cerquim S.A. dispone de terreno en el Parque Industrial de Coronel, adecuado tanto en área como en posición logística, para implementar el presente Proyecto. Cuenta asimismo con equipos e instalaciones que, eventualmente, podrían ser utilizados.

Los recursos económicos necesarios serán evaluados oportunamente.

6. ANEXOS.

A continuación se adjuntan todos los Anexos correspondientes:

- Informe Universidad Católica de Valparaíso.
- Anexos A, A-1.
- Anexos B, B-1.
- Anexo C.
- Anexo Flujo de Caja.
- Anexo 3.
- Anexo 4.

**UNIVERSIDAD CATOLICA DE VALPARAISO
INSTITUTO DE QUIMICA.**



SINTESIS DE ALQUILCLOROFORMIATOS

INFORME FINAL

Proyecto FONTEC N° 95-0565

Enero 1997

INFORME FINAL

Este proyecto se llevó a cabo en los laboratorios del Instituto de Química de la Universidad Católica de Valparaíso bajo la supervisión de los Drs. Alfonso Oliva A. y Gonzalo Buono-Core V. Todos los ensayos experimentales fueron llevados a cabo por Licenciados en Bioquímica Edwar Fuentes P. y Daniel Titichoca P.

Este informe contempla los resultados obtenidos en las tres etapas contempladas para este proyecto, esto es la Síntesis de CO, la Síntesis de Fosgeno y la Síntesis del Cloroformiato de Etilo.


Dr. Alfonso Oliva A.
Jefe del Proyecto




Dr. Gonzalo Buono-Core V.



Valparaíso, Enero 17 de 1997

1a. ETAPA: SINTESIS DE CO.

En la Síntesis de CO se utilizó como materias primas Coquecillo y Aire. Se utilizó Oxígeno puro en los primeros experimentos a objeto de identificar con un oxidante puro los productos formados.

1. Materias Primas:

a) Coquecillo: Se dispuso de Coquecillo proveniente de Compañía Siderúrgica Huachipato S.A. de las siguientes características de acuerdo a especificaciones del proveedor (Anexo 1). Como complemento a dichas especificaciones se realizaron los siguientes ensayos:

- Análisis de Fierro (por AA): 43 ppm
- Determinación de Humedad: 5.5 %

b) Aire: Se dispuso de Aire comprimido de INDURA S.A. (y Oxígeno comprimido del mismo proveedor).

2. Equipo utilizado:

Se diseñó y construyó un reactor tubular de vidrio Pyrex de 30 cm de longitud y 3 cm de diámetro, provisto de entrada para termómetro. La entrada del reactor se acopló a una tapa equipada con dos válvulas Rotaflo para permitir la entrada de dos gases. Un disco de vidrio poroso ubicado a la salida permitió acondicionar dentro de dicho reactor un volumen adecuado de coquecillo sustituido después de cada experiencia. Un émbolo de vidrio provisto de un disco adecuado permitió para cada carga del reactor establecer un volumen de coquecillo padronizado (aprox 25 gramos acomodados en 10 cm app.).

La calefacción del reactor se obtuvo mediante un enrollado de nicrón recubierto con asbesto conectado a un reostato de gran sensibilidad.

La salida del reactor se conectó a una trampa convencional (tubo en U) cargada con solución de Cloruro de Bario para capturar CO₂. En serie con dicha trampa se dispuso de un tubo secador cargado con Silica Gel con indicador de humedad. Durante la operación, la salida de dicho aparato se conectó a un burbujeador con glicerina localizado inmediatamente debajo de la campana de extracción. Una válvula de 3 vías permitió conectar a este último tramo del circuito el colector de muestras para análisis periódico de los gases producidos (Ver Anexo 2).

3. Condiciones experimentales:

Se estudiaron flujos de gas oxidante desde 32 hasta 2000 ml/min en conjunto con temperaturas en el rango de 200 hasta 500 °C. Durante todos los ensayos la presión se mantuvo constante, aproximadamente igual a la atmosférica.

Adicionalmente, resultados obtenidos en las primeras experiencias realizadas con coquecillo de la muestra original, hicieron aconsejable estudiar la reacción, primero con coquecillo seco y luego proceder a un tamizado del mismo para analizar la influencia de la granulometría sobre los productos finales.

4. Metodología:

Para cada ensayo se cargó el reactor con una cantidad padrón de coquecillo (aproximadamente 25 g) y se dispuso el termómetro en el seno de la cama de coquecillo. En forma simultánea se aplicó el flujo de gas y la calefacción del reactor para alcanzar la temperatura deseada para cada experiencia. Los aumentos de temperatura se efectuaron de tal manera de no sobrepasar los límites prestablecidos para cada experiencia. Después de un tiempo padronizado una vez que el sistema se estabilizó, se procedió a tomar muestras para el análisis de los productos.

5. Análisis de los Productos:

Para determinar la composición de los gases formados durante las experiencias, se utilizaron dos técnicas de análisis: Espectroscopía Infrarroja, que permite visualizar en una mezcla de gases la presencia de CO y CO₂, que presentan absorciones características en un espectro; y Cromatografía de Gases que permite separar y visualizar los diferentes componentes gaseosos de una mezcla.

- **Análisis por Infrarrojo:** Para estos efectos se utilizó una celda de gases con ventanas de NaCl de 200 ml de capacidad, la cual se conectó al último tramo del circuito para la recolección de muestra durante un tiempo de 20 min. Para determinar mediante esta técnica el volumen de CO y CO₂ producidos, se confeccionaron las correspondientes curvas de calibrado (ver Figuras 1 y 2) utilizando la absorción a 2170 cm⁻¹ para el CO y de 2359 cm⁻¹ para el CO₂. Se utilizó para estas mediciones un espectrofotómetro Perkin-Elmer Modelo FT-IR 1605 (Ver Anexo 3).

- **Análisis por Cromatografía de Gases:** Aunque los ensayos realizados mediante esta técnica no permitieron obtener una separación del CO y CO₂ formados, el diseño de otras columnas cromatográficas permitirá en la fase de optimización un análisis fino de los productos de reacción.

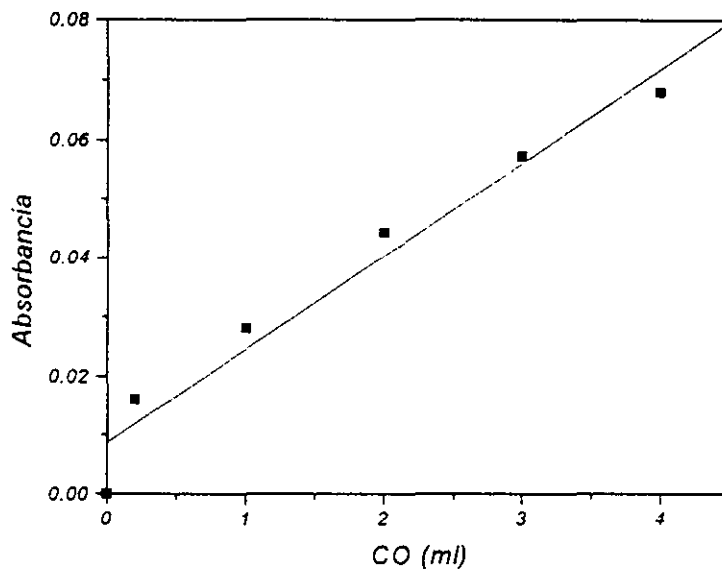


Figura 1: Curva de Calibración para CO

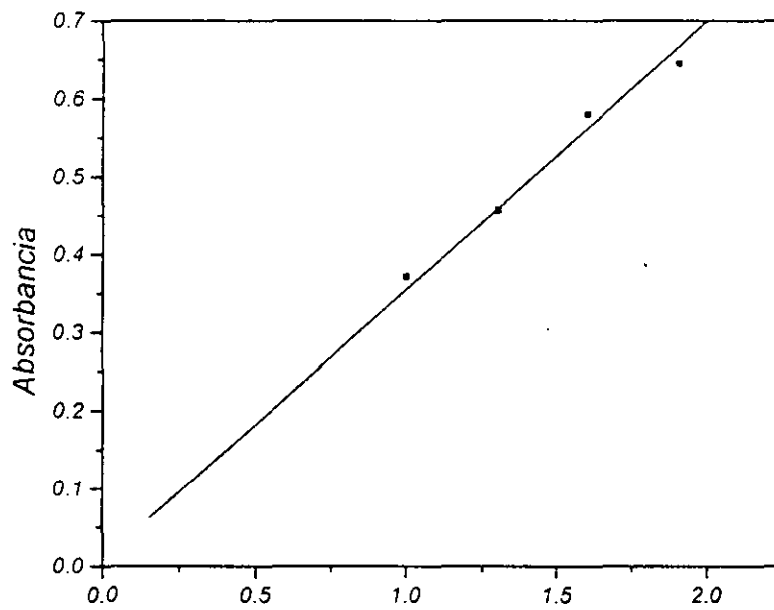


Figura 2: Curva de Calibración para CO₂

RESULTADOS

Los resultados obtenidos se muestran a continuación, en forma resumida en las Tablas 1.1 a 9. La última columna de la derecha en todas la Tablas con excepción de la Tabla 1.1, expresa el consumo de coquecillo (base seca) durante cada experiencia (Δm).

TABLA 1.1: gas utilizado: O₂
 flujo 30 mL/min (0,43 g/min O₂)
 coquecillo húmedo
 *saturación IR

carga	temp °C	mL CO	mL CO ₂	CO/CO ₂ (mL)	CO/CO ₂ (g)	t tiempo
25,84	104	BLC	0,004	-	-	8 h
25,84	200	9	0,43	20	12	8 h
25,35	265	6,8	1,3	5,2	3,1	8 h
25,35	370	13	3,4	3,8	2,3	8 h
25,84	460	3,9	4,6*	0,8*	0,5*	8 h

TABLA 1.2: gas utilizado: O₂
 flujo: 60 mL/min (0,86 g/min O₂)
 coquecillo húmedo
 aumento de temperatura en etapas
 *saturación IR

carga	temp °C	mL CO	mL CO ₂	CO/CO ₂ (mL)	CO/CO ₂ (g)	tiempo	Δm
25,40	200	-	0,16	-	-	4 h	
	300	0,98	1,64	0,6	0,4	1,5h	
	400	21	4,2*	5*	3*	1,25h	
	500	23	4,7*	4,9*	2,9*	1 h	7,8

TABLA 2: gas: aire (1000 mL/min = 0,3 g/min O₂)
 (2000 mL/min = 0,6 g/min O₂)
 temperatura: 440 °C
 coquecillo húmedo
 *saturación IR

carga	flujo	mL CO	mL CO ₂	CO/CO ₂ (mL)	CO/CO ₂ (g)	tiempo	Δm
25,21	< 1000 mL/min	0,29	0,51	0,6	0,4	8 h	4,02
25,21	1000 mL/min	0,54	0,61	0,9	0,5	8 h	4,02
25,25	1000 mL/min	0,51	0,65	0,8	0,5	9 h	4,62
25,50	2000 mL/min	0,68	0,68	1,0	0,6	8,5h	4,38

TABLA 3: gas: aire
 flujo: 1000 mL/min (0,3 g/min O₂)
 coquecillo húmedo
 aumento de temperatura en etapas
 *saturación IR

carga	temp°C	mL CO	mL CO ₂	CO/CO ₂ (mL)	CO/CO ₂ (g)	tiempo	Δ m
25,54	200	-	0,12	-	-	5 h	
	300	-	0,11	-	-	3 h	4,38

TABLA 4: gas: aire
 flujo: 150 mL/min (0,045 g/min O₂)
 coquecillo húmedo
 aumento de temperatura en etapas
 *saturación IR

carga	temp°C	mL CO	mL CO ₂	CO/CO ₂ (mL)	CO/CO ₂ (g)	tiempo	Δm
25,54	200	-	-	-	-	8 h	1,94
25,69	200	-	0,1	-	-	6 h	
	300	0,41	0,73	0,6	0,4	2,5h	2,02

TABLA 5: gas: aire
 flujo: 400 mL/min (0,12 g/min O₂)
 coquecillo húmedo
 aumento temperatura en etapas
 *saturación IR

carga	temp°C	mL CO	mL CO ₂	CO/CO ₂ (mL)	CO/CO ₂ (g)	tiempo	Δm
25,30	400	0,3	0,84	0,2	0,12	5 h	
	500	-	-	-	-	3 h	6,05
25,37	300	-	0,29	-	-	5,8h	
	400	2,5	1,70	1,5	0,9	1,3	
	500	7,5	5,1*	1,5*	0,9*	1,8	4,55

TABLA 6: gas: aire
 flujo: 400 mL/min (0,12 g/min O₂)
 coquecillo seco
 aumento temperatura en etapas
 *saturación IR

carga	temp°C	mL CO	mL CO ₂	CO/CO ₂ (mL)	CO/CO ₂ (g)	tiempo	Δm
25,85	300	-	0,33	-	-	6 h	
	400	2,7	2,6	1	0,6	1,8h	
	500	23	4,6*	5*	3*	1,2h	3,30

TABLA 7: gas: aire
 flujo: 400 mL/min (0,12 g/min O₂)
 coquecillo seco
 fracción > 2 mm
 aumento temperatura en etapas
 *saturación IR

carga	temp°C	mL CO	mL CO ₂	CO/CO ₂ (mL)	CO/CO ₂ (g)	tiempo	Δm
25,27	300	-	0,29	-	-	5 h	
	400	2,8	2,6	1	0,6	1,8h	
	500	26	5,0*	5,2*	3,1*	1,5h	3,44

TABLA 8: gas: aire
 flujo: 400 mL/min (0,12 g/min O₂)
 coquecillo seco
 fracción < 2 mm
 aumento de temperatura en etapas
 *saturación IR

carga	temp °C	mL CO	mL CO ₂	CO/CO ₂ (mL)	CO/CO ₂ (g)	tiempo	Δm
25,74	300	0,64	0,53	1,2	0,7	4,5h	
	400	6,1	4,1*	1,5*	0,9*	2,5h	
	500	8,5	5,0*	1,7*	1,0*	1 h	3,45

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

Teniendo en consideración que la temperatura de autoignición del CO es de 925 °K (652 °C app.) los ensayos se proyectaron intentando conciliar una adecuada formación de CO₂, una temperatura baja y la preservación del producto formado en términos de su temperatura de autoignición. De esta manera se decidió operar en esta etapa hasta 500 °C.

Los resultados obtenidos, particularmente los que se refieren al coquecillo seco (Tablas 6, 7 y 8) muestran que el nivel de temperatura de 500 °C indica el punto de partida del rango fino de esta variable que permitirá una optimización del proceso. Los resultados mostrados en Tabla 8 donde la carga fué ejecutada particularmente con finos (< 2mm) sugiere que dicho material, debido al procesamiento previo de la planta de coquería, resulta más refractario a la generación del producto buscado a la temperatura de 500 °C. La presencia de humedad en la materia prima claramente afecta el rendimiento de la reacción a 500 °C tal como se muestra en las Tablas 2, 3, 4 y 5. Esto podría deberse

a la existencia de reacciones secundarias tales como $\text{H}_2\text{O (vapor)} + \text{C} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$. La formación de H_2 , un potente reductor, podría revertir la formación de CO a C.

Atendiéndose a la cantidad de CO recogido en la celda de muestra (Tablas 6 y 7) y considerando que el volumen total de dicha celda es de 200 mL, la conversión instantánea a 500 °C con un flujo de 400 mL/min de aire (0.12 gr de O_2 /min) significa una conversión del orden de 55%.

Etapa de optimización:

Basado en los resultados anteriormente obtenidos, se procedió a continuación a ejecutar ensayos entre 500 y 600 °C de temperatura variando el flujo de aire de 400 mL/min desde 250 hasta 600 mL/min. Un resumen de los resultados obtenidos en esta etapa se muestra en las Tablas 9 a la 15.

Se puede ver desde la Tabla 15 que el punto de máxima encontrado en términos de la generación de CO corresponde aproximadamente a una mezcla de gases cuya fracción molar de CO alcanza al 17%. Esto significa que el proceso de optimización permitió un incremento de un 25% con respecto a los resultados obtenidos en la etapa anterior.

TABLA 9:
 Gas: aire
 Flujo: 400 ml/min
 Temperatura 400°C
 Coquecillo seco, fracción > 2 mm

carga (grs.)	ml CO	ml CO2	CO/CO2 (vol)	CO/CO2 (masa)	tiempc (min)	difer. masa
25,00	21	2	10,5	6,3	75	0,38

TABLA 10:

Gas: aire

Temperatura: 400°C

Coquecillo seco, $f > 2$ mm

carga	flujo ml/min	ml CO	ml CO2	CO/CO2 (vol)	CO/CO2 (masa)	tiempo (min)	diferm asa
25,00	400	21	2,5	8,4	5,0	150	
	200	23	3,7	6,2	3,7	90	0,30
25,84	400	21	1,8	11,7	7,0	120	
	200	22	1,9	11,6	6,9	210	1,05

TABLA 11:

Gas: aire

Temperatura: 400°C

Coquecillo seco $f > 2$ mm

carga	flujo ml/min	ml CO	ml CO2	CO/CO2 (vol)	CO/CO2 (masa)	tiempo (min)	difer masa
50,00	400	20	0,9	22,2	13,3	250	
	200	21	1,8	11,7	7,0	90	
	200	21	2,3	9,1	5,5	240	
	100	23	4,9	4,7	2,8	90	2,02

TABLA 12:

Gas: aire

Temperatura 500° C

Coquecillo seco f > 2 mm

carga	flujo ml/min	ml CO	ml CO2	CO/CO2 (vol)	CO/CO2 (masa)	tiempo (min)	difer masa
25,00	400	23	3,4	6,8	4,1	180	
	200	21	2,7	7,8	4,7	60	3,56

TABLA 13:

Gas: aire

Flujo 400 ml/min

Coquecillo seco f > 2 mm

carga	temp ° C	ml CO	ml CO2	CO/CO2 (vol)	CO/CO2 (masa)	tiempo (min)	difer masa
50,28	450	24	3,9	6,2	3,7	180	
	500	29	4,1*	7,1	4,2	150	7,51
42,77	500	30	5*	6,0	3,6	135	4,73
25,72	500	25,6	2,5	10,2	6,1	300	6,91

TABLA 14:

Gas: aire

Temperatura 500°C

Coquecillo seco $f > 2$ mm

carga	flujo ml/min	ml CO	ml CO2	CO/CO2 (vol)	CO/CO2 (masa)	tiempo (min)	difer masa
50,39	400	31	5,6*	5,5	3,3	210	
	600	30	5*	6,0	3,6	90	13,58

TABLA 15:

Gas: aire

Flujo: 400 ml/min

Coquecillo seco $f > 2$ mm

carga	temp ° C	ml CO	ml CO2	CO/CO2 (vol)	CO/CO2 (masa)	tiempo (min)	difer masa
50,00	500	32,6	5,5*	5,9	3,6	135	5,00
25,42	500	28,5	5*	5,7	3,4	180	4,43
25,10	400	24	1,1	21,8	13,1	360	0,87
25,25	400	25	3,4	7,4	4,4	300	1,26
25,00	400	25	1,6	15,6	9,4	120	0,66

2a. ETAPA: SINTESIS DEL FOSGENO

1. Materias Primas:

- a) Monóxido de Carbono (AGA) 99.5%.
- b) Cloro líquido (Oxyquim) a 86 psig.
- c) Catalizador utilizado: coquecillo (2 mm) previamente utilizado para generar CO activado a 500°C.

2. Descripción del equipo utilizado:

El reactor consistió en un tubo de vidrio Pyrex de 40 cm de largo y de 1.3 cm de diámetro interno equipado con una frita de porosidad 2, a la salida del reactor. El tubo estaba provisto de una camisa de refrigeración. La calefacción del reactor se obtuvo mediante un enrollado de nícrón recubierto con asbesto y conectado a un reostato de gran sensibilidad. Para controlar la temperatura del reactor se utilizó un termómetro digital equipado con una termocupla colocada contra la pared externa de la camisa. Los valores obtenidos con esta termocupla fueron concordantes con aquellos mostrados por un termómetro de Hg puesto en contacto directo con la cama catalítica. La temperatura de los gases de salida se monitoreó con un termómetro de Hg inserto a la salida del reactor. La entrada del reactor se acopló a una tapa equipada con dos válvulas Rotaflo para permitir la entrada controlada de dos gases. Los flujos tanto de CO como de Cloro fueron ajustados a la entrada del reactor mediante válvulas de aguja en serie (Ver Anexo 4).

3. Condiciones Experimentales:

El reactor se cargó con 26 grs. de coquecillo activado. El grado de actividad de este catalizador se verificó mediante la decoloración de una solución de Azul de metileno (0.1 gr/250 ml H₂O). Para esto se agregó 1 gr. del coquecillo activado a 40 ml de la solución indicadora, agitando por

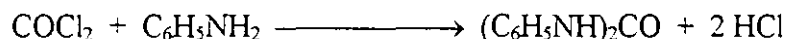
10 minutos. El tiempo de la decoloración se contrastó con un patrón de Carbón activo Merck grado P.A.

Se trabajó con temperaturas en el rango de 60 hasta 240 °C. Esta última es la temperatura máxima utilizable debido a la descomposición del Fosgeno. La segunda variable que se controló es la velocidad espacial de Cloro, entre 0.11 hasta 0.44 grs de Cl por hr. por gr. de C activo. Por último la relación molar entre CO y Cl₂ se varió desde 1.1 : 1 hasta 3.3 : 1 (moles CO : moles Cl₂).

4. Condiciones de monitoreo de la reacción:

El exceso de Cloro se cuantificó por yodometría colocando a la salida del reactor una trampa con una solución al 10% de KI (*Ref 8*).

Para la detección cualitativa del Fosgeno, se utilizó a la salida del reactor una trampa conteniendo una solución saturada de Anilina (26 gr/L). Esto permitió la visualización del producto, un precipitado blanco de difenil urea de acuerdo a la siguiente reacción:



Este método también se utilizó para determinar en forma cuantitativa la producción de Fosgeno por gravimetría (*Ref. 9*).

5. Resultados:

Los resultados obtenidos en esta etapa se resúmen en la Tabla 16.

Tabla 16.

Flujo CO (ml/min)	Flujo Cl ₂ (ml/min)	Temperatura (°C)	% Rendimiento (por exc Cl ₂)	Flujo CoCl ₂ (moles/min)
50	20	100	(-)	(-)
60	44	180	64%	0.0013
50	15.5	215	91.4%	0.00063
60	45	240	(-)	(-)
50	16.7	215	99.2	0.00074
50	15.8	212	99.0	0.0007
50	15.8	215	99.5	0.0007 -

La Tabla 16 muestra que el punto óptimo con una conversión de un 99.3% se obtuvo con flujos de CO de 50 ml/min y de Cl₂ de 16 ml/min a una temperatura de 215 °C. Este gas de salida permitió operar en forma segura la etapa de síntesis de cloroformiato de etilo, reacción en la cual la presencia de un exceso expresivo de Cloro significa condiciones de operación peligrosas (peligro de explosión).

3a. ETAPA: SINTESIS DE CLOROFORMIATO DE ETILO

1. Materias Primas:

- Etanol Absoluto, Merck, grado P.A.
- Cloroformiato de Etilo, Aldrich, 97% pureza
- Carbonato de Dietilo, Aldrich, 99 % pureza
- Fosgeno, generado en 2a. Etapa

2. Condiciones de monitoreo para la reacción:

Para monitorear la reacción entre Fosgeno y Etanol se eligió la técnica de Cromatografía de Gases. Para ello se utilizó un Cromatógrafo de Gases Gow-Mac Modelo serie 350, dotado de un detector de conductividad térmica (TCD) (Ver Anexo 5).

Se preparó una muestra artificial líquida constituida por etanol, cloroformiato de etilo y carbonato de dietilo, y se determinaron las condiciones experimentales para la separación y detección de estos tres componentes. Estas condiciones fueron:

- Columna: Carbowax 20M al 20% sobre Chromosorb-P 80/100 mesh de 8' x 1/4"
- Temperatura columna: 80 °C
- Temperatura inyector: 160 °C.
- Temperatura detector: 150 °C.
- Flujo de gas portador (Helio): 60 ml/min
- Volúmen de Inyección: 5-10 µL

Bajo estas condiciones, los tiempos de retención oscilaron entre los siguientes valores:

- Etanol: 2.5-3.0 minutos

- Cloroformiato de etilo: 3.0-4.0 minutos
- Carbonato de dietilo: 7.0-8.0 minutos

3. Reactividad del Fosgeno con Etanol en fase líquida a diferentes temperaturas.

El Fosgeno producido por la reacción de monóxido de carbono y cloro, se hizo burbujear sobre etanol a dos temperaturas diferentes y en tiempos variables, usando un flujo molar de fosgeno de 7×10^{-4} moles/min.

A 50 °C: a un tiempo de contacto fosgeno/etanol de 10 minutos, solo se detecta etanol. A un tiempo de contacto de 30 minutos, además de etanol se detectan solo trazas de cloroformiato de etilo.

A 78 °C (T° de ebullición del etanol): a un tiempo de contacto de 20 minutos, se observa etanol y trazas de cloroformiato de etilo y carbonato de dietilo.

4. Reactividad de Fosgeno con Etanol en fase gaseosa.

En vista de los resultados obtenidos con etanol líquido, se investigó la reacción con etanol en fase vapor.

El reactor empleado (Ver Anexo 6) consistió en un equipo de reflujo alimentado en su parte superior por fosgeno y etanol gaseoso, constituido por un matraz de fondo redondo de 3 bocas y 250 ml de capacidad y un refrigerante de reflujo de bolas. Una de las bocas restantes fué utilizada como salida lateral de escape de gases, mientras que por la otra se obtenían las muestras para el monitoreo de la reacción. Al alimentar el reactor con fosgeno y etanol gaseoso en su parte superior, se produce la formación del cloroformiato de etilo el cual condensa y cae por gravedad al matraz. Por su parte el etanol en fase vapor fué generado por ebullición del alcohol sobre una placa calefactora.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla (Tabla 17):

Tabla 17.

Flujo EtOH (mol/min)	Flujo COCl ₂ (mol/min)	% P/P CFE Final	% P/P CFE Esperado	% Conversión COCl ₂ → CFE
-	0.0008	10.1		
0.022	0.0007	6.9	6.8	101
0.011	0.00067	12.3	12.5	98
0.0057	0.0008	27.8	28	99
0.0043	0.00067	30.3	28	107

Tres consideraciones importantes se derivan de estos resultados:

1. En todas las experiencias realizadas el reactivo limitante en la producción de cloroformiato de etilo fué el fosgeno. Ello trajo como consecuencia la condensación del producto junto con el exceso de etanol.
2. La conversión de fosgeno a cloroformiato de etilo fué prácticamente cuantitativa.
3. Al tratar de trabajar con flujos de etanol inferiores a los mencionados, se observó la condensación del vapor antes de alcanzar el sitio de contacto con el fosgeno. Con los medios disponibles no se logró impedir esta condensación.

5. Conclusiones:

El cloroformiato de etilo se sintetiza con 100% de eficiencia al llevar a cabo la reacción de fosgeno con etanol en fase de vapor, teniendo al primero como reactivo limitante. No se observa como subproducto de la reacción el carbonato de dietilo, lo que sugiere una cinética de reacción más lenta entre el cloroformiato de etilo y el etanol en exceso. Un sistema proyectado para alimentar vapores de etanol y fosgeno, con un ligero exceso de este último (10% app), permitirá obtener cloroformiato de etilo de una elevada pureza.

REFERENCIAS.

1. Chemical Abstracts, CAS Services.
2. Organic Synthesis, Collective Volumes, John Wiley & Sons, New York.
3. Organic Reactions, Volumes 1-14, John Wiley & Sons, New York, London.
4. Aldrich Catalog, Handbook of Fine Chemicals, 1996-1997.
5. The Merck Index, 11th Edition, 1989.
6. Fieser & Fieser Collection, Organic Synthesis, Vol. 1, 2 y 3.
7. F. Bell, R. Crozier and L. Evans Strow, US Pat 4,039,569 (02/08/77).
8. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, 6th. Ed., Saunders College Publishing, 1992.
9. Traité de manipulation et d'analyse des gaz; Henri Guerin, Masson et Cie. Editeurs, 1952, p. 454.

CONCLUSIONES GENERALES DEL PROYECTO

Pese a que no se utilizó monóxido de carbono generado a partir de coquecillo y aire, las altas conversiones y reproducibilidades de los resultados obtenidos en la síntesis de fosgeno y cloroformiato de etilo, permiten visualizar como perfectamente factible la sustitución del monóxido de carbono comercial por el producido en la 1a. Etapa del proyecto a partir de coquecillo y aire. Claramente este producto de la 1a. Etapa deberá ser purificado de oxígeno residual y dióxido de carbono, previo a su empleo en la síntesis del Fosgeno.

Por otra parte, el coquecillo utilizado para la generación del monóxido de carbono en la primera etapa, puede ser utilizado para catalizar la reacción de Cloro y monóxido de carbono en la producción de Fosgeno durante la 2a. Etapa.

ANEXO 1

Especificaciones del Coquecillo proveniente de la Compañía Siderúrgica Huachipato.

COQUECILLO FINO

Corresponde principalmente a la fracción $-1/4''$, obtenida del barneo de fracciones superiores.

Se le utiliza de preferencia en calderas de parrillas automáticas.

Análisis Químico Típico (b.s.)

Humedad	10.0	a	20.0	%
Materia volátil	2.0	a	5.0	%
Cenizas	10.0	a	15.0	%
Azufre	.60	a	1.00	%
Carbono fijo	80.0	a	85.0	%

Granulometría

	+ $\frac{1}{2}''$			0.0	%
$\frac{1}{2}$	x $\frac{1}{4}''$	5.0	a	20.0	%
$\frac{1}{4}$	x $\frac{1}{8}''$	15.0	a	40.0	%
	- $\frac{1}{8}''$	50.0	a	80.0	%

Poder calorífico 6.500 a 7.000 Kcal/kg (b.s.)

Densidad aparente 570 a 590 kg/m³ (b.s.)

Se entrega a granel.

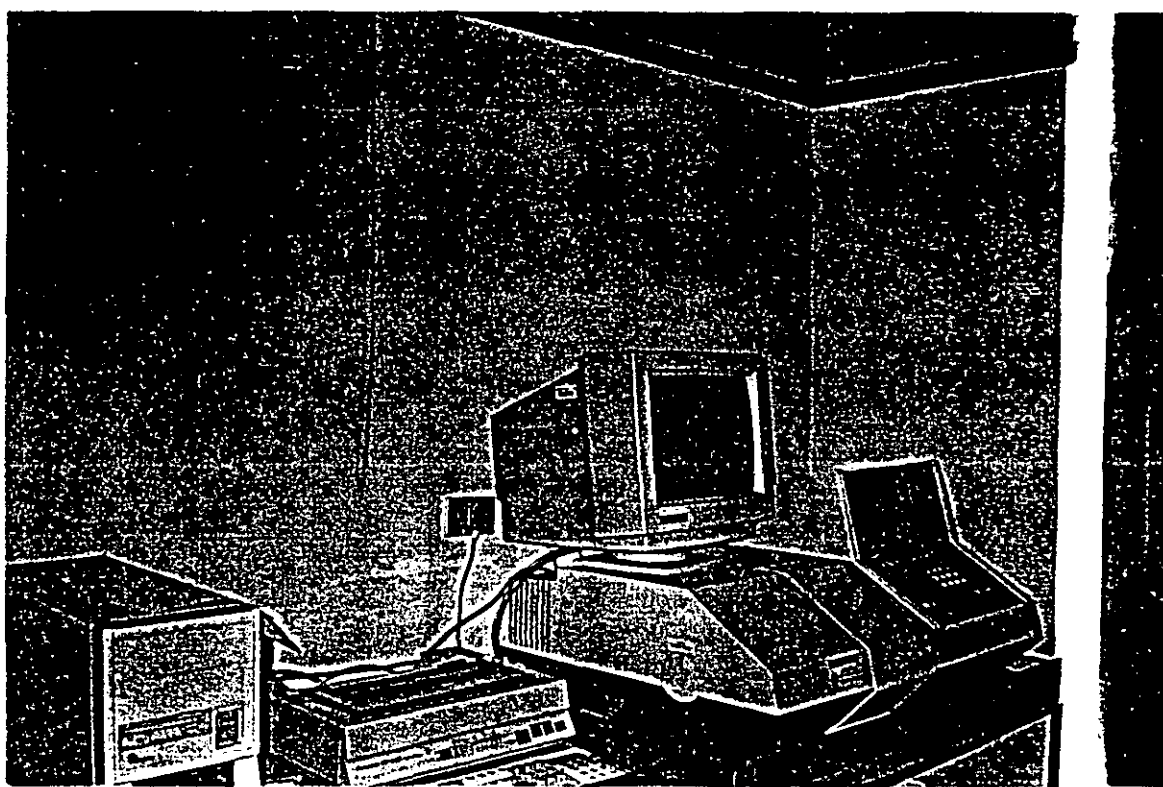
ANEXO 2

Reactor para síntesis de CO.



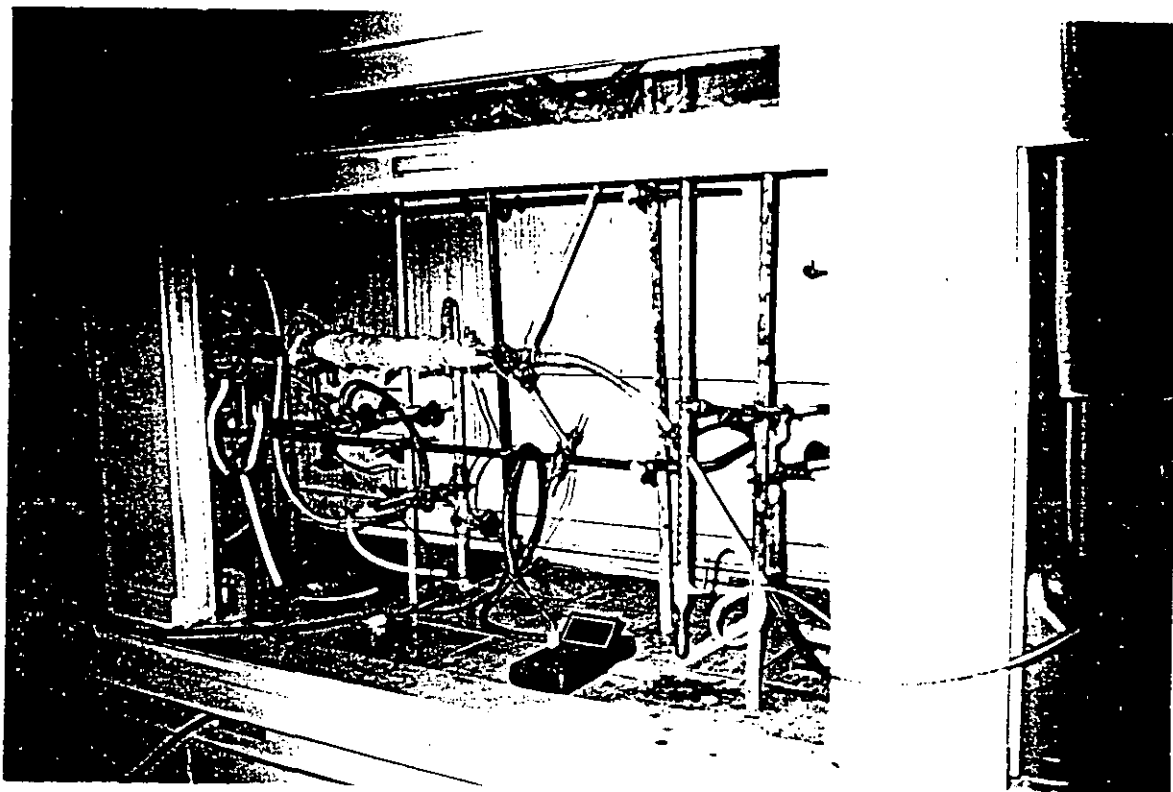
ANEXO 3

Equipo FT-IR para monitoreo de reacciones en 1a. y 2a. Etapa.



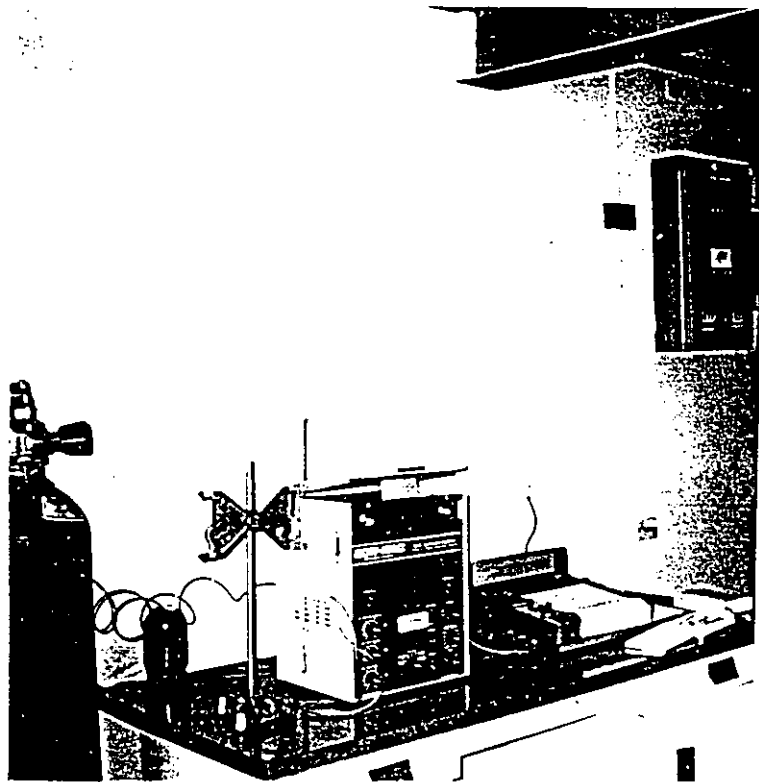
ANEXO 4

Reactor para Síntesis de Fosgeno.



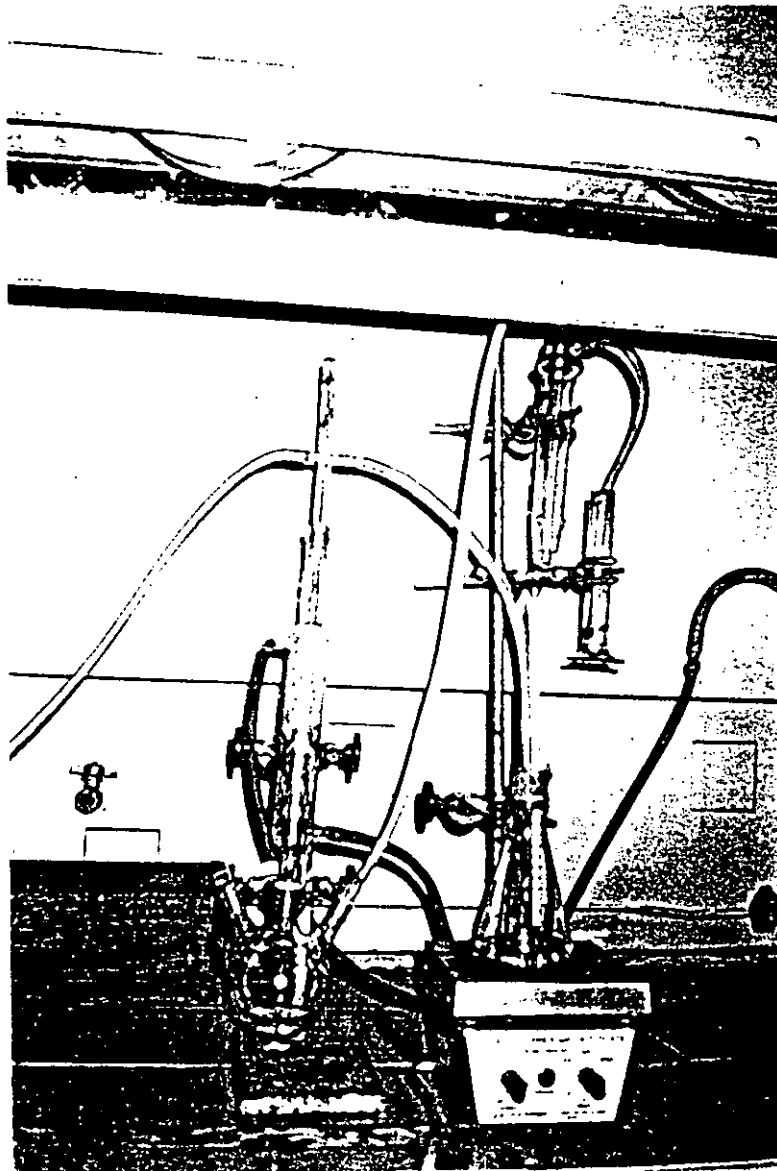
ANEXO 5

Cromatógrafo de Gases GOW-MAC Serie 350.



ANEXO 6

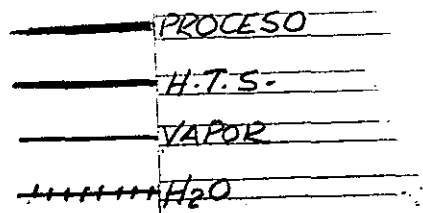
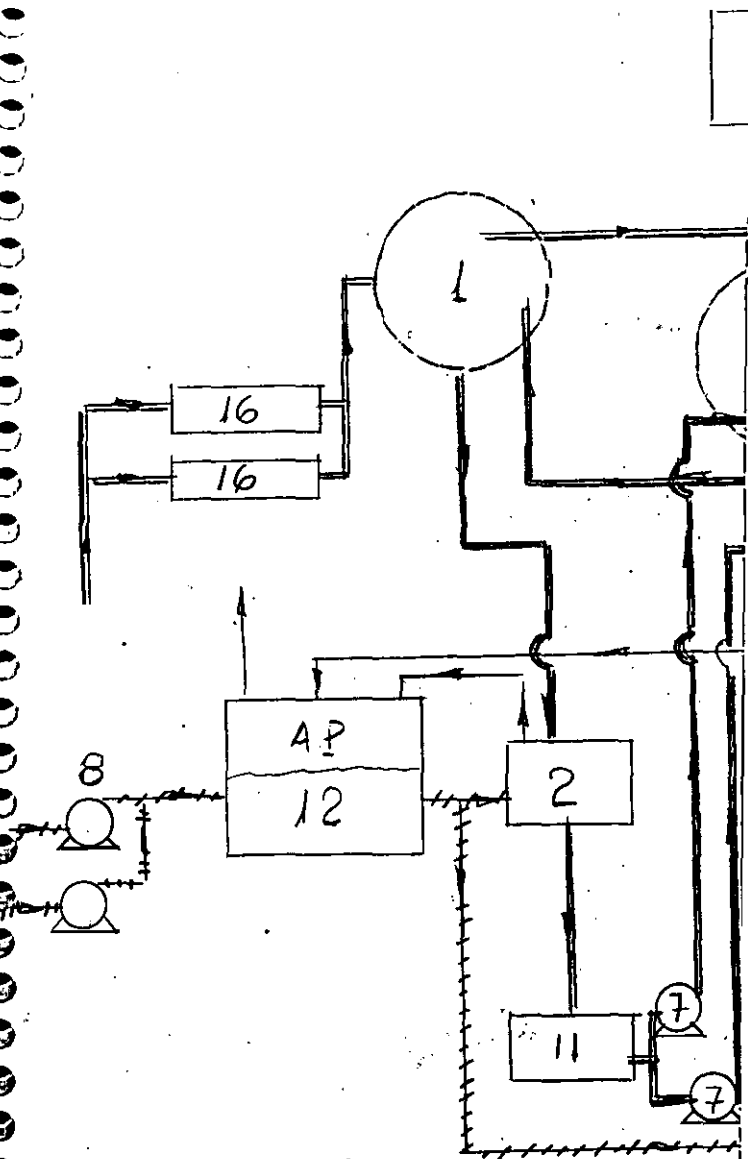
Reactor para la Síntesis del Cloroformiato de Etilo



PLANTA GENERADORA DE CO

ANEXO A-1

Item	Equipo	Cant.	Valor US\$
1.	Pre calentador de Aire	1	4.500

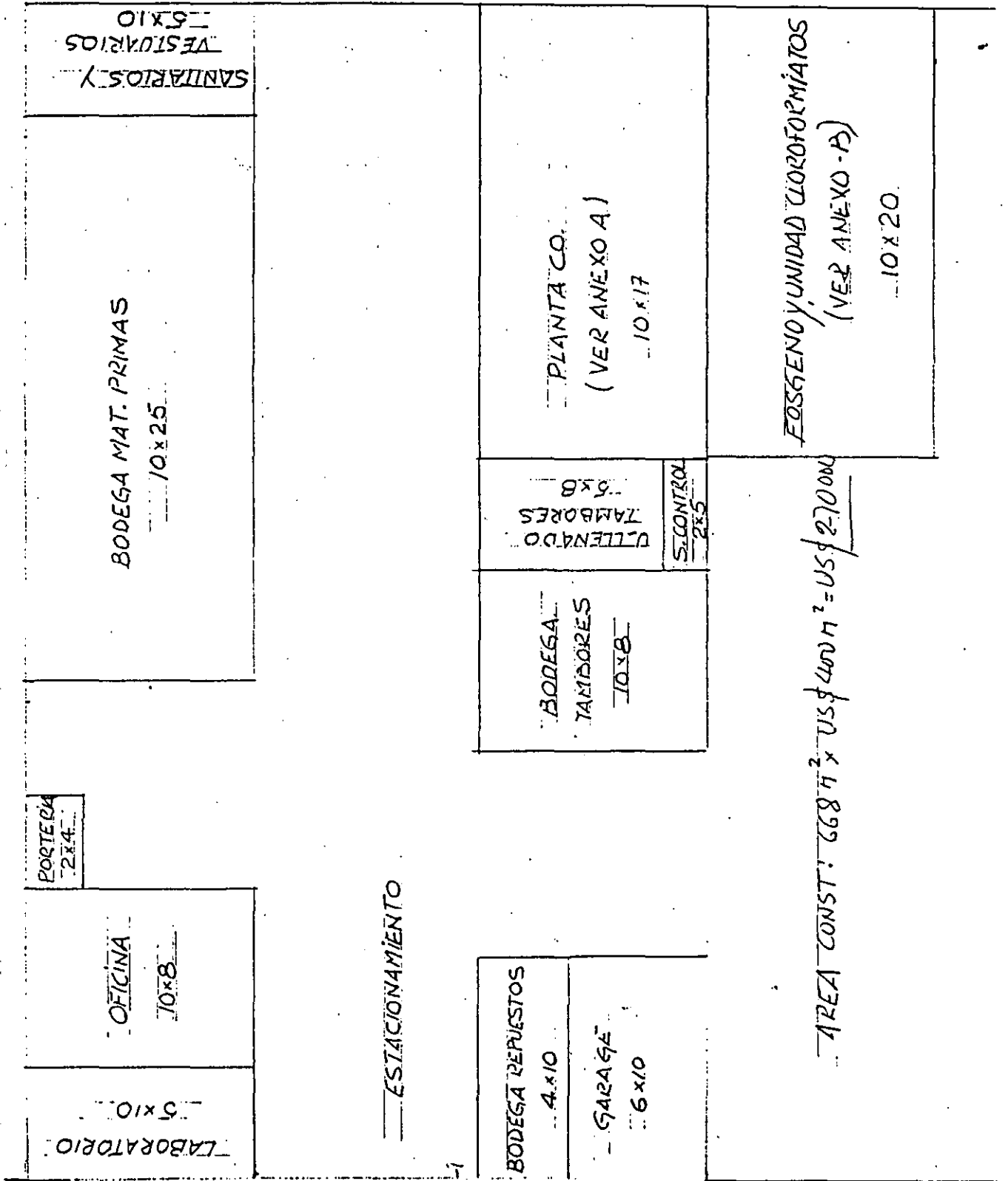


GENERADOR FOSGENO Y UNIDAD CLOROFORMIATOS

ANEXO B-1

Item	Equipo	Cant.	Valor US\$
22.	Reactor Fosgeno	2	200.000
23.	Vaporizador Etanol	1	8.000
24.	Est. Sep. Liq/vapor	1	800
25.	Est. Etanol Anhidro	1	18.000
26.	Bba. Est. Etanol	1	650
27.	Bba. Est. Etanol al Vap.	1	400
28.	Vaporizador 2 Etil Hexanol	1	8.000
29.	Est. Sep. Liq/vapor	1	800
30.	Est. 2 Etil Hexanol	1	20.000
31.	Bba. Est. 2 Etil Hexanol	1	650
32.	Bba. Est. 2 Etil Hex. al Vap.	1	400
33.	Reactor Cloroformiatos	1	250.000
34.	Rehervidor	1	18.000
35.	Condensador	1	7.000
36.	Enfriador Productos	1	16.000
37.	Bba. Cloroformiatos	2	2.000
38.	Est. Etil Cloroformiato	2	28.000
39.	Est. 2 Etil Hexil Cloroformiato	2	30.000
40.	LLenad. TBRs. Cloroformiato	1	300
41.	Torre Absorción HCl	1	140.000
42.	Estanque HCl	1	150.000
43.	LLenad. TBRs. HCl	1	300
	Subtotal (2)		899.300

PLANTA PRODUCTORA DE CLOROFORMIATOS DE ALQUILIO



AREA CONST: 668 m² x US \$ 400 m² = US \$ 270.000

FLUJO DE CAJA (MILES DE \$/AÑO)

Modalidad de Evaluación: Análisis Costo/Beneficio Puro

ITEM	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
INGRESOS											
(1) Etil Cloroformiato (Tons/año)		350	460	690	920	1.150	1.150	1.150	1.150	1.150	1.150
(2) Etil Hexil Cloroformiato (Tons/año)		310	430	560	740	990	990	990	990	990	990
Precio (1) (Miles \$/ton)		760	760	760	760	760	760	760	760	760	760
Precio (2) (Miles \$/ton)		840	840	840	840	840	840	840	840	840	840
Otros ingresos (Sub-Producto: HCl)		11.900	15.900	22.800	30.300	38.700	38.700	38.700	38.700	38.700	38.700
INGRESOS TOTALES		538.300	726.700	1.017.600	1.351.100	1.744.300	1.744.300	1.744.300	1.744.300	1.744.300	1.744.300
EGRESOS											
Costos Fijos Producción		55.400	74.800	105.000	139.400	179.800	179.800	179.800	179.800	179.800	179.800
Costos Variables Producción		286.100	385.800	541.900	719.500	927.600	927.600	927.600	927.600	927.600	927.600
Gastos Adm/Vent/Com		22.100	29.900	42.000	55.700	71.900	71.900	71.900	71.900	71.900	71.900
Depreciación y Amortización		137.100	137.100	137.100	137.100	137.100	64.500	64.500	64.500	64.500	64.500
EGRESOS TOTALES		500.700	627.600	826.000	1.051.700	1.316.400	1.243.800	1.243.800	1.243.800	1.243.800	1.243.800
Utilidad antes impuesto		37.600	99.100	191.600	299.400	427.900	500.500	500.500	500.500	500.500	500.500
Impuesto Utilidades (15%)		5.600	14.900	28.700	44.900	64.200	75.100	75.100	75.100	75.100	75.100
Utilidad después Impuesto		32.000	84.200	162.900	254.500	363.700	425.400	425.400	425.400	425.400	425.400
Más Depreciación y Amortización		169.100	221.300	300.000	391.600	500.800	489.900	489.900	489.900	489.900	489.900
INVERSINES PARA:											
Proyecto Innovación Tecnológica	(42.000)										
Proyecto Productivo	(1.008.000)										
Terreno	(20.000)										
Capital Trabajo p/Producción	(151.000)										
RECUPERACION INVERSION											
ACTUALIZACION FLUJOS FUTUROS 6-10 AÑOS						1.765.997					
FLUJO NETO CAJA	(1.221.000)	169.100	221.300	300.000	391.600	2.266.797					
RESULTADOS											
TIR (%)	: 27.86										
VAN (12%) (MILES \$):	855.046										

ANEXO Nº 4

IMPLEMENTACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL PROYECTO

Nombre Proyecto	"Implantación en Chile de una Unidad Multi-Purpose para producir Cloroformiatos de Alquilo".
Empresa	Empresas Químicas Cerquim S.A.

IMPLEMENTACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL PROYECTO

(Señalar los principales resultados obtenidos en el proyecto y las acciones que se desarrollarán para implementar productivamente el proyecto)

Conforme al Informe Final de Instituto de Química de la Universidad Católica de Valparaíso, fué posible sintetizar las Materias Primas y Producto, objeto de este Proyecto, a saber:

- a) Monóxido de Carbono (CO), a partir de Coquecillo y Aire.
Gas final seco constituido por 20% CO y 80% N₂.
- b) Fosgeno, a partir de Monóxido de Carbono y Cloro, esencialmente libre de exceso de Cl₂ y con una conversión en términos de Cl₂, de 99.80%
- c) Cloroformiato de Etilo, a partir de Fosgeno y Etanol Anhidro, con una conversión prácticamente estequiométrica.

Estos resultados permitieron desarrollar la Ingeniería Básica para la Planta de Cloroformiatos, tal como mostrado en los Anexos A, A-1, B, B-1 y C.

De acuerdo a lo comentado en el Capítulo 4, en sus párrafos finales, CERQUIM S.A. - con el objetivo de decidir la implementación del presente Proyecto - recurriría oportunamente a la Línea de Financiamientos prevista por FONTEC para "Estudios de Pre-Inversión para escalamiento productivo en Proyecto de Innovación", lo cual permitirá evaluar las ventajas y desventajas de realizar la inversión, como asimismo definir la posible fuente de recursos.

BIBLIOTECA CORFO