

Editorial de la Universidad
Tecnológica Nacional

OBTENCION DE METANOL PROPIEDADES - USOS

Seminario : PROCESOS FUNDAMENTALES FISICO-
QUIMICOS Y MICROBIOLOGICOS.

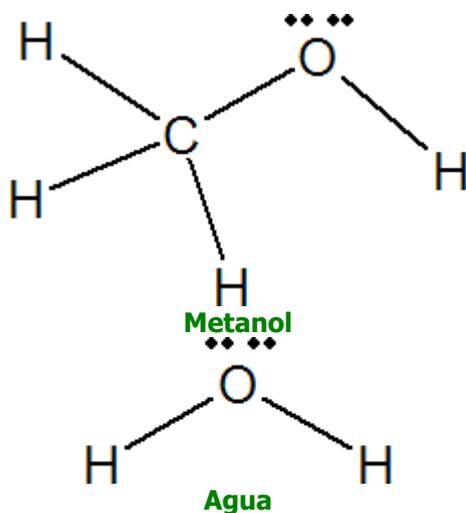
Profesor : Lic. ROBERTO RODRIGUEZ
Lic. MILENA URIBE ECHAVARRIA

Lugar : UTN - Facultad Regional Bahía Blanca

Alumnos : Curcio Héctor - Muller Carlos
Podepiora Carlos



La estructura química del metanol es muy similar a la del agua, con la diferencia de que el ángulo del enlace C-O-H en el metanol (108.9°) es un poco mayor que en el agua (104.5°), porque el grupo metilo es mucho mayor que un átomo de hidrógeno.



En condiciones normales es un líquido incoloro, de escasa viscosidad y de olor y sabor frutal penetrante, miscible en agua y con la mayoría de los solventes orgánicos, muy tóxico e inflamable. El olor es detectable a partir de los 2 ppm.

Es considerado como un producto petroquímico básico, a partir del cual se obtienen varios productos secundarios.

Las propiedades físicas más relevantes del metanol, en condiciones normales de presión y temperatura, se listan en la siguiente tabla:

Peso Molecular	32 g/mol
Densidad	0.79 kg/l
Punto de fusión	-97 °C
Punto de ebullición	65 °C

..... De los puntos de ebullición y de fusión se deduce que el metanol es un líquido volátil a temperatura y presión atmosféricas. Esto es destacable ya que tiene un peso molecular similar al del etano (30 g/mol), y éste es un gas en condiciones normales.

La causa de la diferencia entre los puntos de ebullición entre los alcoholes y los hidrocarburos de similares pesos moleculares es que las moléculas de los primeros se atraen entre sí con mayor fuerza. En el caso del metanol estas fuerzas son de puente de hidrógeno, por lo tanto esta diferencia es más remarcada.

El metanol y el agua tienen propiedades semejantes debido a que ambos tienen grupos hidroxilo que pueden formar puente de hidrógeno. El metanol forma puente de hidrógeno con el agua y por lo tanto es miscible (soluble en todas las proporciones) en este solvente. Igualmente el metanol es muy buen solvente de sustancias polares, pudiéndose disolver sustancias iónicas como el cloruro de sodio en cantidades apreciables.

De igual manera que el protón del hidroxilo del agua, el protón del hidroxilo del metanol es débilmente ácido. Se puede afirmar que la acidez del metanol es equivalente a la del agua. Una reacción característica del alcohol metílico es la formación de metóxido de sodio cuando se lo combina con este.

El metanol es considerado como un producto o material inflamable de primera categoría; ya que puede emitir vapores que mezclados en proporciones adecuadas con el aire, originan mezclas

combustibles. El metanol es un combustible con un gran poder calorífico, que arde con llama incolora o transparente y cuyo punto de inflamación es de 12,2 °C.

Durante mucho tiempo fue usado como combustible de autos de carrera.

Al ser considerado como inflamable de primera categoría, las condiciones de almacenamiento y transporte deberán ser extremas. Está prohibido el transporte de alcohol metílico sin contar con los recipientes especialmente diseñados para ello. La cantidad máxima de almacenamiento de metanol en el lugar de trabajo es de 200 litros.

Las áreas donde se produce manipulación y almacenamiento de metanol deberán estar correctamente ventiladas para evitar la acumulación de vapores. Además los pisos serán impermeables, con la pendiente adecuada y con canales de escurrimiento. Si la iluminación es artificial deberá ser antiexplosiva, prefiriéndose la iluminación natural. Así mismo, los materiales que componen las estanterías y artefactos similares deberán ser antichispa. Las distancias entre el almacén y la vía pública será de tres metros para 1000 litros de metanol, aumentando un metro por cada 1000 litros más de metanol. La distancia entre dos almacenes similares deberá ser el doble de la anterior. Para finalizar con las propiedades y características podemos decir que el metanol es un compuesto orgánico muy importante ya que el grupo hidroxilo se convierte con facilidad en cualquier otro grupo funcional. Así el metanol se oxida para obtener formaldehído (formol) y ácido fórmico; mientras que por su reducción obtenemos metano. Igualmente importantes son las reacciones de éter y esterificación.

2.- OBTENCION DE METANOL

Originariamente se producía metanol por destilación destructiva de astillas de madera. Esta materia prima condujo a su nombre de alcohol de madera. Este proceso consiste en destilar la madera en ausencia de aire a unos 400 °C formándose gases combustibles (CO, C₂H₄, H₂), empleados en el calentamiento de las retortas; un destilado acuoso que se conoce como ácido piroleñoso y que contiene un 7-9% de ácido acético, 2-3% de metanol y un 0.5% de acetona; un alquitrán de madera, base para la preparación de antisépticos y desinfectantes; y carbón vegetal que queda como residuo en las retortas.

Actualmente, todo el metanol producido mundialmente se sintetiza mediante un proceso catalítico a partir de monóxido de carbono e hidrógeno. Esta reacción emplea altas temperaturas y presiones, y necesita reactores industriales grandes y complicados.

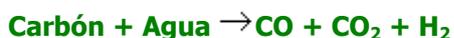


La reacción se produce a una temperatura de 300-400 °C y a una presión de 200-300 atm. Los catalizadores usados son ZnO o Cr₂O₃.

El gas de síntesis (CO + H₂) se puede obtener de distintas formas. Los distintos procesos productivos se diferencian entre sí precisamente por este hecho. Actualmente el proceso más ampliamente usado para la obtención del gas de síntesis es a partir de la combustión parcial del gas natural en presencia de vapor de agua.



Sin embargo el gas de síntesis también se puede obtener a partir de la combustión parcial de mezclas de hidrocarburos líquidos o carbón, en presencia de agua.



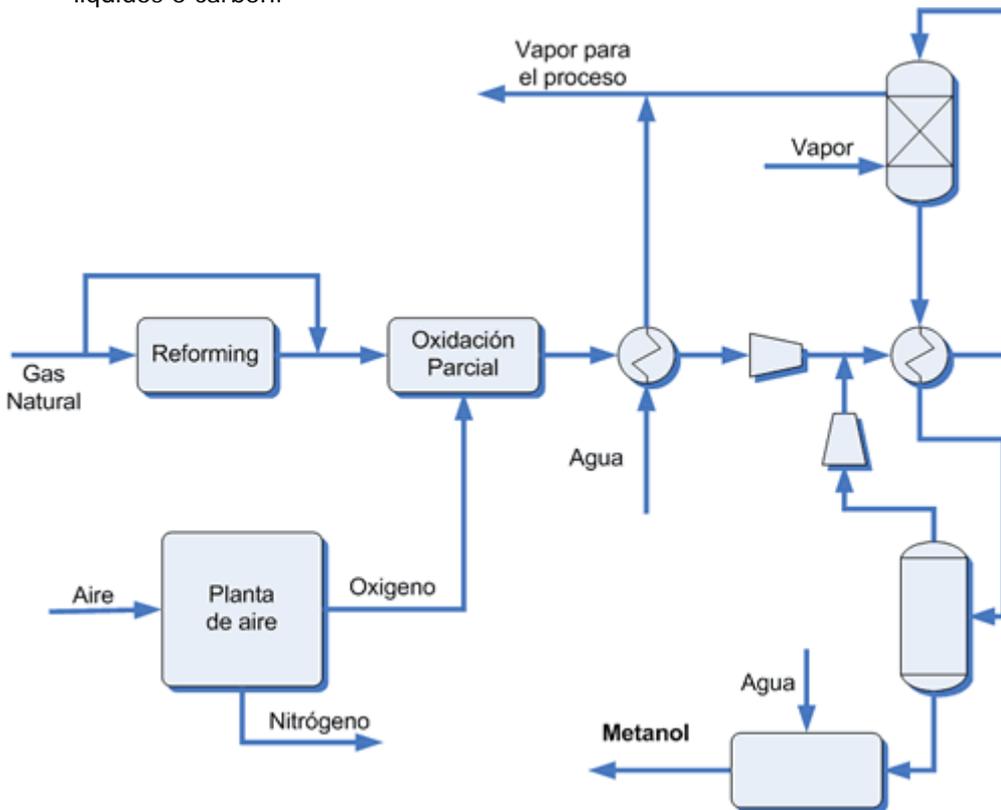
En el caso de que la materia prima sea el carbón, el gas de síntesis se puede obtener directamente bajo tierra. Se fracturan los pozos de carbón mediante explosivos, se encienden y se fuerzan aire

comprimido y agua. El carbón encendido genera calor y el carbono necesarios, y se produce gas de síntesis. Este proceso se conoce como proceso in situ. Este método no tiene una aplicación industrial difundida.

Los procesos industriales más ampliamente usados, usando cualquiera de las tres alimentaciones (gas natural, mezcla de hidrocarburos líquidos o carbón) son los desarrollados por las firmas Lurgi Corp. e Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI).

PROCESO LURGI

Se denomina proceso de baja presión para obtener metanol a partir de hidrocarburos gaseosos, líquidos o carbón.



El proceso consta de tres etapas bien diferenciadas.

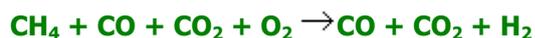
Reforming

Es en esta etapa donde se produce la diferencia en el proceso en función del tipo de alimentación. En el caso de que la alimentación sea de gas natural, este se desulfuriza antes de alimentar el reactor. Aproximadamente la mitad de la alimentación entra al primer reactor, el cual está alimentado con vapor de agua a media presión. Dentro del reactor se produce la oxidación parcial del gas natural. De esta manera se obtiene H_2 , CO , CO_2 y un 20% de CH_4 residual.



Esta reacción se produce a $780\text{ }^\circ\text{C}$ y a 40 atm.

El gas de síntesis más el metano residual que sale del primer reactor se mezcla con la otra mitad de la alimentación (previamente desulfurizada). Esta mezcla de gases entra en el segundo reactor, el cual está alimentado por O_2 . Este se proviene de una planta de obtención de oxígeno a partir de aire.



Esta reacción se produce a 950 °C.

En caso de que la alimentación sea líquida o carbón, ésta es parcialmente oxidada por O₂ y vapor de agua a 1400-1500 °C y 55-60 atm. El gas así formado consiste en H₂, CO con algunas impurezas formadas por pequeñas cantidades de CO₂, CH₄, H₂S y carbón libre. Esta mezcla pasa luego a otro reactor donde se acondiciona el gas de síntesis eliminándose el carbón libre, el H₂S y parte del CO₂, quedando el gas listo para alimentar el reactor de metanol.

Síntesis

El gas de síntesis se comprime a 70-100 atm. y se precalienta. Luego alimenta al reactor de síntesis de metanol junto con el gas de recirculación. El reactor Lurgi es un reactor tubular, cuyos tubos están llenos de catalizador y enfriados exteriormente por agua en ebullición. La temperatura de reacción se mantiene así entre 240-270 °C.



Una buena cantidad de calor de reacción se transmite al agua en ebullición obteniéndose de 1 a 1.4 Kg. de vapor por Kg. de metanol. Además se protege a los catalizadores.

Destilación

El metanol en estado gaseoso que abandona el reactor debe ser purificado. Para ello primeramente pasa por un intercambiador de calor que reduce su temperatura, condensándose el metanol. Este se separa luego por medio de separador, del cual salen gases que se condicionan (temperatura y presión adecuadas) y se recirculan. El metanol en estado líquido que sale del separador alimenta una columna de destilación alimentada con vapor de agua a baja presión. De la torre de destilación sale el metanol en condiciones normalizadas.

PROCESO ICI

La diferencia entre los distintos procesos se basa en el reactor de metanol, ya que los procesos de obtención de gas de síntesis y purificación de metanol son similares para todos los procesos.

En este caso la síntesis catalítica se produce en un reactor de lecho fluidizado, en el cual al gas de síntesis ingresa por la base y el metanol sale por el tope. El catalizador se mantiene así fluidizado dentro del reactor, el cual es enfriado por agua en estado de ebullición, obteniéndose vapor que se utiliza en otros sectores del proceso.

La destilación se realiza en dos etapas en lugar de realizarse en una sola.

Todas las demás características son similares al proceso Lurgi antes descrito.

3.- INFORMACIÓN TÉCNICA Y GUÍA PARA EL MANEJO SEGURO DEL METANOL

PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable. Arde con una llama invisible. Explosivo.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con oxidantes.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones (véanse Notas).	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICION		¡EVITAR LA EXPOSICION DE ADOLESCENTES Y NIÑOS!	
• INHALACION	Tos, vértigo, dolor de cabeza, náuseas.	Ventilación. Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	¡PUEDE ABSORBERSE! Piel seca, enrojecimiento.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Enrojecimiento, dolor.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	Dolor abdominal, jadeo, pérdida del conocimiento, vómitos (para mayor información véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Provocar el vómito (¡UNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!) y proporcionar asistencia médica.
DERRAMAS Y FUGAS		ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Evacuar la zona de peligro. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes herméticos, eliminar el líquido derramado con agua abundante y el vapor con agua pulverizada. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).		A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes. Mantener en lugar fresco.	 <p>No transportar con alimentos y piensos.</p> <p>símbolo F símbolo T R: 11-23/24/25-39-23/24/25 S: (1/2-)7-16-36/37-45 Clasificación de Peligros NU: 3 Riesgos Subsidiarios NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: II CE:</p>
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			
ICSC: 0057		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994	

Fichas Internacionales de Seguridad Química

METANOL

ICSC: 0057

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido incoloro, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FISICOS El vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas.</p> <p>PELIGROS QUIMICOS La sustancia se descompone al calentarla intensamente, produciendo monóxido de carbono y formaldehído. Reacciona violentamente con oxidantes, originando peligro de incendio y explosión. Ataca al plomo y al aluminio.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 200 ppm; 262 mg/m³ (piel) (ACGIH 1993-1994). TLV (como STEL): 250 ppm; 328 mg/m³ (piel) (ACGIH 1993-1994).</p>	<p>VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACION Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION CORTA La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central, dando lugar a una pérdida del conocimiento. La exposición por ingestión puede producir ceguera y sordera. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, dando lugar a dolores de cabeza persistentes y alteraciones de la visión.</p>
PROPIEDADES FISICAS	<p>Punto de ebullición: 65°C Punto de fusión: -94°C Densidad relativa (agua = 1): 0.79 Solubilidad en agua: Miscible Presión de vapor, kPa a 20°C: 12.3 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.1</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.01 Punto de inflamación: (c.c.) 12°C Temperatura de autoignición: 385°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 6-35.6 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0.82/-0.66</p>
DATOS AMBIENTALES	<p> La sustancia presenta una baja toxicidad para los organismos acuáticos y terrestres.</p>	
NOTAS		
<p>EXPLOSION/PREVENCIÓN: Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas. Está indicado un examen médico periódico dependiendo del grado de exposición.</p> <p style="text-align: right;">Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-36 Código NFPA: H 1; F 3; R 0;</p>		

4.- USOS DEL METANOL

A.- QUÍMICO INTERMEDIO

Las aplicaciones primarias del metanol son la producción de productos químicos y de aquellos que se utilizan como combustible. En la actualidad se está utilizando cada vez más en el tratamiento de aguas residuales y en la producción de biodiesel.

El metanol se utiliza en la manufactura del formaldehído, del ácido acético y de una variedad de químicos intermedios que forman la base de una gran cantidad de derivados secundarios. Estos últimos se utilizan en la fabricación de una amplia gama de productos incluyendo enchapados, tableros aglomerados, espumas, resinas y plásticos.

El resto de la demanda del metanol está en el sector del combustible, principalmente en la producción de MTBE (aditivo para mejorar la combustión de combustibles sin plomo), que se mezcla con gasolina para reducir la cantidad de emisiones nocivas de los vehículos de combustión. El metanol también se está utilizando en menor escala como combustible y es combustible para las celdas de combustible.

B.- APLICACIONES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

El metanol está considerado ampliamente como uno de los combustibles más prometedores para aplicaciones de celdas de combustible que están siendo desarrolladas hoy en día para teléfonos celulares, computadoras portátiles y medios de transporte de menor escala como los scooters. Varias de sus cualidades distintivas lo convierten en el portador ideal de hidrógeno para vehículos a celdas de combustible del futuro y posiblemente sea capaz de proveer una fuente de energía alternativa para el hogar.

Qué es una celda de combustible ?

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico cuyo concepto es similar al de una batería. Consiste en la producción de electricidad mediante el uso de químicos, que usualmente son hidrógeno y oxígeno, donde el hidrógeno actúa como elemento combustible, y el oxígeno es obtenido directamente del aire.

También pueden ser usados otros tipos de combustibles que contengan hidrógeno en su molécula, tales como el gas metano, **metanol**, etanol, gasolina o diesel entre otros.



Debido a que la generación de energía eléctrica es directa, la eficiencia que alcanza una celda de combustible puede ser muy elevada, además al no tener partes en movimiento son muy silenciosas. Sumado a todo esto hay que agregar que la celda de combustible no usa la combustión como mecanismo de generación de energía, lo que la hace prácticamente libre de contaminación. Las celdas de combustible individuales pueden combinarse para producir motores más potentes

impulsados por ejemplo a hidrógeno.

Pueden ser fabricadas de distintos tamaños y para distintas aplicaciones que van desde su uso en telefonía celular, hasta el uso de éstas para impulsar automóviles. **Además, la energía producida es 100% limpia**, ya que el único producto que se obtiene es agua o vapor de agua dependiendo de la temperatura de operación del dispositivo.



El nuevo tipo de pila de combustible innovador ofrece una densidad energética dos veces superior a las baterías de litio para dispositivos portátiles.

Esta pila pretende dar una alternativa viable a los fabricantes de portátiles, algo que les permitiría sustituir las tradicionales baterías de litio.

La tecnología de la pila de combustible permite generar dos veces más energía que una batería de portátil.

Para recargarla, basta con añadir un poquito de metanol de vez en cuando y pulsar un botón para iniciar el proceso de transmutación del metanol al hidrógeno.

C.- METANOL COMO COMBUSTIBLE

En principio cabe destacar que el metanol surge como combustible alternativo ante la toxicidad de las emisiones de las naftas y la destrucción de la capa de ozono. Igualmente el poder calorífico de la nafta es el aproximadamente el doble del poder calorífico del metanol, haciéndolo así mas rentable.

Entre los más conocidos se encuentran el M-85, con 85% de metanol y 15% de nafta y el M-100 (100% metanol).

La empresa Methanex (Mexico) está considerando la producción de gasoil-metanol para disminuir las emisiones de partículas, que producen smog y son el origen de problemas respiratorios. Esta mezcla reduce en un 50% la emisión de partículas.

La tecnología de gasoil-metanol trabaja en motores existentes y sin ninguna modificación de consideración.

Ventajas

Algunas ventajas del metanol como combustibles para auto son:

Se pueden producir a partir de fuentes y residuos renovables tales como pasto, caña de azúcar, etc.

Genera menor contaminación ambiental que los combustibles fósiles.

Para que el parque vehicular utilice este combustible sólo es necesario cambiar las partes plásticas del circuito de combustible.

Su impacto en el ambiente

De acuerdo con la Agencia de Protección de Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés), la contaminación atmosférica ha alcanzado límites peligrosos para la salud humana y el ambiente, y los vehículos motorizados son los principales causantes de esta contaminación.

Por su parte, la Asociación de Recursos Renovables de Canadá señala que agregar un 10 por ciento de etanol al combustible reduciría hasta en un 30 por ciento las emisiones de monóxido de carbono (CO) y entre 6 y 10 por ciento las de dióxido de carbono (CO₂); asimismo habría una reducción en la formación de ozono.

La emisión de agentes contaminantes de automóviles que funcionen con metanol contendría 20 por ciento de dióxido de carbono y 10 por ciento de los diferentes hidrocarburos que actualmente emiten los vehículos que utilizan gasolina. Empleando metanol, los autos eliminarían casi por completo las emisiones de partículas en suspensión y compuestos tóxicos tales como: óxido de nitrógeno (NO), ozono (O₃), hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y dióxido de azufre (SO₂) entre otros.

Tanto en las mezclas con etanol, como en las que se emplean grandes porcentajes de metanol, la generación de ozono es mucho menor.

Una desventaja de estos alcoholes es la mayor producción de vapor de agua, que calienta la atmósfera, y menor cantidad de sulfatos, que la enfrían, por lo que contribuirían en mayor medida a provocar el "efecto invernadero".

D.- TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Las aguas residuales que se juntan en las plantas de tratamiento contienen, por lo general, altos niveles de amoníaco. Mediante un proceso de degradación de bacterias, este amoníaco es convertido en nitrato. En un proceso subsecuente llamado desnitrificación, se remueve el nitrato mediante una combinación de tratamientos químicos y degradación de bacterias. El metanol es una molécula simple que sirve como fuente ideal de carbón para las bacterias usadas en la desnitrificación. Aceleradas por la adición del metanol, las bacterias anaerobias convertirán rápidamente el nitrato (NO₃) en un inofensivo gas de nitrógeno (N₂), el cual es liberado en la atmósfera.

E.- PRODUCCIÓN DEL BIODIÉSEL

El biodiésel es un combustible alternativo de combustión limpia elaborado a partir de elementos naturales y biodegradables como por ejemplo:

- Aceites vegetales de soja, mostaza, semilla de canola o rapeseed, y aceite de palma.
- Grasas animales: despojos de aves, sebo y aceite de pescado.
- Aceites de cocina usados y grasas residuales de restaurantes.

Se hacen reaccionar químicamente estas grasas y aceites con un alcohol, **normalmente metanol**, para producir éster o biodiésel. Se puede utilizar cualquier tipo de alcohol, el metanol es el preferido ya que es menos costoso que otros y permite un proceso de mejor reacción.

Por cada diez volúmenes de biodiésel que se produce, un volumen de metanol es utilizado en el proceso.

F.- APLICACIONES VARIADAS DEL METANOL

El metanol se utiliza en las siguientes aplicaciones:

- Cristalización, precipitación y limpieza de sales halide alcalinasmetálicas
- Precipitación de resinas de poliestireno y chloroprene.
- Limpieza y secado de fracciones de carbón en polvo
- Disolventes de pintura
- Limpieza de superficies metálicas
- Limpieza de resinas de intercambio iónico
- Extracción de humedad y resinas de maderas
- Agente extractor en la industria petrolera, química y alimenticia
- Combustible para cocinas de camping y soldadores
- Líquido anticongelante y limpia parabrisas para automóviles
- Anticongelante para deshidratación de oleoductos

5.- TRANSPORTE Y DISTRIBUCION

En todas las etapas del transporte y de la distribución, el metanol se debe almacenar con seguridad y manejar responsablemente. Esto reduce al mínimo el riesgo para la población y para el medio ambiente, y preserva la calidad del producto.

Los modos más comunes del transporte a granel del metanol por todo el mundo son por: navío, lancha a remolque, ferrocarril, camión y gasoductos.

Los procedimientos y sistemas comprensivos sobre el manejo del producto deben estar en vigencia en todos los puntos de almacenaje y transferencia del mismo.

Al transferir o almacenar metanol, es preferible usar sistemas dedicados exclusivamente. Los sistemas no dedicados deben lavarse con un chorro de agua y ser puestos a prueba antes de utilizarlos, para asegurar la integridad del producto.

El equipo se debe marcar claramente indicando que es sólo para el servicio del metanol. Cuando no esté en uso, el equipo debe protegerse contra la contaminación.

Carlos Muller
Héctor Curcio
Carlos Podepiora